JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN VON

R. WILLSTÄTTER, H. WIELAND, A. WINDAUS UND H. FISCHER

BAND 487.

MIT 29 FIGUREN IM TEXT.

1931

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

487. Band

Über die Decarboxylierung der Dioxymaleinsäure;

von *Wilhelm Franke* und *Gertrud Brathuhn.*

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayr. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 1. März 1931.)

Inhaltsübersicht.

	Seite
Methodik	2
A. Versuche in wäßriger Lösung	3
1. Gepufferte Ansätze von verschiedener Acidität	3
2. Nicht gepufferte Ansätze	5
3. Die Dissoziationsverhältnisse der Dioxymaleinsäure	8
4. Reaktionsgeschwindigkeit und Dissoziationszustand in wäßriger Lösung	13
5. Einfluß fremder Zusätze	20
B. Versuche in nichtwäßrigen Lösungen	32
1. In Äthylalkohol und Aceton	32
2. Orientierende Versuche in anderen Lösungsmitteln	38
C. Die beschleunigende Wirkung schwacher Basen	41
1. Wäßrige Lösungen	41
2. Nichtwäßrige Lösungen	46

Die nach der Gleichung

$$CO_2H—COH = COH—CO_2H \longrightarrow CH_2OH—CHO + 2\,CO_2$$

erfolgende Zersetzung der Dioxymaleinsäure ist schon wiederholt Gegenstand näherer Untersuchung gewesen. Bereits Fenton[1]), der Entdecker der Säure, stellte fest, daß die wasserfreie Säure sowohl als deren Lösungen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln praktisch stabil seien im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen, die schon bei gewöhnlicher

[1]) Chem. Soc. 67, 774 (1895).

Temperatur rasch zerfallen. Er erklärte dieses unterschiedliche Verhalten durch die Annahme, daß sich in wäßriger Lösung die leicht zersetzliche, hydratisierte Form der Dioxymaleinsäure, die Trioxybernsteinsäure, befinde. Als er jedoch später[1]) fand, daß auch Pyridinlösungen sich ähnlich wie wäßrige verhalten, änderte er seine Ansicht dahin, daß primär stets das negative Ion der Dioxymaleinsäure, $C_4O_6H_2^{--}$ der Zersetzung unterliege, daß die Instabilität der Säure also von der ionisierenden Kraft des Lösungsmittels abhänge. Skinner[2]), der die Affinitätskonstante der Säure bestimmte, vermutete, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit nicht proportional der Konzentration des zweiwertigen Säureanions, sondern derjenigen des einwertigen, sauren ist, das sich in wäßrigen Lösungen im wesentlichen vorfindet. Locke[3]) endlich kam auf Grund seiner Beobachtungen über die große Beständigkeit des neutralen Natriumsalzes und auf Grund seiner wohl kaum stichhaltigen Interpretation von Leitfähigkeitsmessungen an Säure und Salz zu einer Ablehnung der bisher gegebenen Auffassungen und zu der eigenen Anschauung, daß die Decarboxylierung proportional verlaufe der Konzentration der undissoziierten, an der Carboxylgruppe solvatisierten Dioxymaleinsäure.

Um diese sowie einige andere Fragen, beispielsweise die zuerst von H. Wieland und W. Franke[4]) gefundene Beschleunigung der Kohlensäureabspaltung durch Schwermetallsalze, nach Möglichkeit zu klären, wurde die vorliegende Untersuchung ausgeführt.

Methodik.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Dioxymaleinsäure wurde in den meisten Fällen manometrisch, durch Bestimmung des in Warburg-Barcroftschen Schüttelgefäßen entwickelten Kohlensäureüberdrucks, ermittelt. Diese befanden sich im Thermostaten und wurden zu Beginn jedes Versuchs mit reinstem, über erhitztes Kupfer geleitetem Stickstoff ge-

[1]) Chem. Soc. **87**, 804 (1905).
[2]) Chem. Soc. **73**, 483 (1898).
[3]) Am. Soc. **46**, 1246 (1924).
[4]) A. **464**, 140 (1928).

füllt. Für die Löslichkeit der Kohlensäure in der Versuchsflüssigkeit wurde stets die entsprechende Korrektur angebracht. In den Fällen, in denen die manometrische Methode nicht brauchbar war, wurde durch Stickstoff das Kohlendioxyd aus der Lösung ausgetrieben und nach dem Auffangen in Barytwasser von bekanntem Gehalt titrimetrisch bestimmt.

Die im folgenden gegebenen Zahlen sind fast durchwegs Mittelwerte aus Parallelversuchen, die im allgemeinen auf einige (3—5) Proc., selten auf weniger als auf 10 Proc. miteinander übereinstimmten.

A. Versuche in wäßriger Lösung.

1. Gepufferte Ansätze von verschiedener Acidität.

Die folgenden Versuche wurden zur Orientierung über die Beziehungen zwischen Decarboxylierung und Dissoziationszustand der Säure in wäßriger Lösung unternommen.

25 mg wasserfreier, nach Fenton dargestellter Dioxymaleinsäure wurden unter Eiskühlung in der äquivalenten Menge $^n/_{10}$-LiOH gelöst.[1]) Nach Zugabe von 5 ccm einer $^n/_1$-Pufferlösung wurde mit Wasser auf 10 ccm Gesamtvolumen aufgefüllt. Die Pufferlösung bestand unterhalb p_H 3,5 aus Chloressigsäure–Lithiumchloracetat, oberhalb p_H 3,5 aus Essigsäure–Lithiumacetat. Die Versuchstemperatur war 12°. Die gesamte, bei vollständiger Zersetzung von 25 mg Dioxymaleinsäure resultierende CO_2-Menge wäre 7570 cmm. In der folgenden Tab. 1 sind die

Tabelle 1.

t (Min.)	p_H 1,4	p_H 1,9	p_H 2,3	p_H 2,9	p_H 3,5 (Chloracetat)	p_H 3,5 (Acetat)	p_H 4,1	p_H 5,0	p_H 5,9
15	5	79	124	181	124	93	72	50	35
30	10	167	272	375	244	192	148	96	68
55	21	367	538	710	466	381	278	185	117
85	38	629	873	1070	734	572	463	302	168
115	53	890	1130	1380	982	782	611	425	213
145	66	1150	1400	1700	1230	989	770	527	257
175	84	1320	1630	1860	1450	1165	926	638	315
$K \cdot 10^4$	0,63	11,0	14,0	16,8	12,2	9,53	7,40	5,03	2,46

[1]) Das Li-Salz der Dioxymaleinsäure ist im Gegensatz zum Na-, K-, und NH_4-Salz in Wasser leicht löslich.

aus den einzelnen Ansätzen zu bestimmten Zeiten entwickelten CO_2-Mengen in cmm (bezogen auf Normalbedingungen) angegeben. Unter K ist der Mittelwert der Reaktionskonstanten erster Ordnung zu den Zeiten $t = 115'$ und $175'$ verzeichnet.

Ein weiterer, durch Zusatz von Lithiumacetat auf p_H 7,3 gebrachter Ansatz zeigte in der Versuchszeit keine meßbare CO_2-Entwicklung.

Was den Dissoziationszustand der Dioxymaleinsäure in der gepufferten Lösung anbetrifft, so dürfte er bei der im Vergleich zur Normalität der Dioxymaleinsäure etwa 15mal größeren Pufferkonzentration wohl nicht wesentlich verschieden von demjenigen einer teilweise neutralisierten, einfachen Dioxymaleinsäurelösung von gleichem p_H sein.

Zu berücksichtigen ist ferner die Tatsache der *Pufferspezifität*, auf die der Geschwindigkeitsunterschied in den beiden mit verschiedener Pufferung durchgeführten Ansätzen von p_H 3,5 hinweist, und die noch deutlicher wird, wenn man die Ansätze der Tab. 1 mit denen der Tab. 2, die *ohne* besonderen Pufferzusatz ausgeführt wurden, vergleicht. Nach den Befunden von K. J. Pedersen[1]) am Beispiel der Dimethylacetessigsäure üben ganz allgemein Elektrolyte, auch Neutralsalze und undissoziierte Säuren in höherer Konzentration einen nicht unerheblich beschleunigenden Einfluß auf die Decarboxylierung aus. Am auffallendsten zeigte sich die spezifische Wirkung der Puffersubstanz in einer weiteren Versuchsreihe, bei der für die Ansätze unterhalb p_H 3,5 Glykokoll–Salzsäure statt des Chloracetatpuffers zur Anwendung kam. Die Geschwindigkeit der glykokollgepufferten Versuche von p_H 2,3, 2,9 und 3,5 — ausgedrückt durch die Geschwindigkeitskonstante K — war 1,9, 2,2 und 2,3mal größer als die der entsprechenden, Chloracetat als Puffer enthaltenden Ansätze, während die Unterschiede in den stärker sauren Ansätzen innerhalb der Fehlergrenzen lagen. Diese besonders starke spezifische Wirkung des Glykokolls entspricht wohl im Prinzip der schon länger bekannten Katalyse der CO_2-Abspaltung aus Carbonsäuren durch Zusätze schwacher Basen wie Anilin, Pyridin u. a., wovon im Schlußkapitel (S. 41) noch die Rede sein wird.

Etwas störend beim Vergleich der einzelnen Reihen wirkt noch der anfänglich autokatalytische Habitus der Reaktionskurven in den Ansätzen mit einem $p_H < 3{,}5$. Er verschwindet jedoch später, so daß zwischen der 2. und der 3. Stunde überall eine befriedigende Konstanz von K auf wenige Procente eingetreten ist.

Auf die Erscheinung, die *nicht* durch die Pufferung als solche bedingt ist, wird bei der Behandlung der ungepufferten Versuche noch eingegangen werden.

Sieht man von diesen Störungserscheinungen ab, so resultiert doch das bemerkenswerte Ergebnis, daß die Reaktionsgeschwindigkeits-p_H-kurve ein Optimum in der Nähe

[1]) Am. Soc. **51**, 2098 (1929).

von p_H 2,9 besitzt und daß, nach einem Abfall zu beiden Seiten, die Reaktion sowohl bei p_H 1 als bei p_H 7 außerordentlich langsam wird. Zur Orientierung sei noch gesagt, daß, nach kolorimetrischer Bestimmung, der verwendeten $^m/_{60}$-Dioxymaleinsäurelösung *ohne* Pufferzusatz ein p_H von 1,9, nach halbseitiger Neutralisation mit LiOH ein p_H von 2,8 zukommt. Das optimale p_H der Decarboxylierung entspricht also nahe dem des sauren Alkalisalzes der Dioxymaleinsäure.

2. Nicht gepufferte Ansätze von verschiedener Acidität.

Um die durch den Puffer bedingten Störungen auszuschließen, wurden in den folgenden Ansätzen je 25 mg Dioxymaleinsäure teils mit HCl, teils mit stark verdünntem LiOH auf bestimmte, elektrometrisch kontrollierte Acidität eingestellt, wobei das Endvolumen wieder 10 ccm betrug. Im sauren Gebiet bis etwa p_H 2,6 besitzen die Mischungen selbst ausreichende Pufferwirkung, in den noch schwächer sauren nimmt das p_H während der Reaktion um einige Einheiten der ersten Dezimale zu. Die folgende Tabelle gibt die entwickelten CO_2-Mengen in cmm an, unter K_{55}, K_{115} und K_{175} sind die Reaktionskonstanten erster Ordnung nach den entsprechenden Zeiten (in Minuten) verzeichnet. $T = 12^0$.

Tabelle 2.

t	p_H 0,35	p_H 1,5	p_H 1,9	p_H 2,3	p_H 2,6	p_H 3,5	p_H 5,0	p_H 7,0
15′	0	26	73	83	102	70	33	16
30	6	47	153	182	216	138	53	32
55	13	120	279	341	392	271	82	49
85	17	221	457	561	608	371	116	61
115	23	336	647	789	828	493	148	72
145	30	471	827	1020	1015	599	171	82
175	41	617	1010	1200	1180	696	200	93
$K_{55} \cdot 10^4$	0,32	2,92	6,93	8,38	9,78	6,73	2,10	1,19
$K_{155} \cdot 10^4$	0,27	3,95	7,77	9,70	10,1	6,29	1,80	0,95
$K_{175} \cdot 10^4$	0,31	4,85	8,26	9,88	9,69	5,51	1,60	0,71

Beim Vergleich mit Tab. 1 erkennt man zunächst, daß die absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten im ungepufferten Ansatz im allgemeinen wesentlich kleiner (zwischen p_H 1,9 und 5,0 etwa um die Hälfte geringer) sind als im entsprechenden Versuch mit besonderem Pufferzusatz. Die p_H-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch in beiden Fällen dieselbe: in der Nähe der dem sauren Salz zukommenden Acidität (p_H 2,7) liegt ihr Maximum. Bei zunehmender Annäherung an den Neutralpunkt erfolgt zunehmend steiler Abfall, während die Abnahme von K beim Übergang vom sauren Salz zur freien Säure (p_H 1,9) weit weniger ausgeprägt ist. Zusatz von freier Mineralsäure in einer der vorhandenen Dioxymaleinsäure ungefähr entsprechenden Menge ($= p_H$ 1,5) bewirkt nur eine unbedeutende weitere Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit, während höhere Konzentrationen an HCl (0,5 n. entsprechend p_H 0,35) schließlich zu beinahe vollständiger Hemmung führen.

Auf Grund dieser Beobachtungen läßt sich zunächst qualitativ folgendes aussagen: 1. Das doppelt geladene Ion der Dioxymaleinsäure sowohl als die undissoziierte Säure kommen als primäre Ausgangsstufen der Zersetzung nicht in Betracht. 2. Diese Rolle kommt vielmehr mit großer Wahrscheinlichkeit dem einwertigen, sauren Ion zu, unter der Voraussetzung, daß die erste Dissoziationsstufe der Dioxymaleinsäure die einer starken, die zweite die einer relativ schwachen Säure ist. Dann enthält die Lösung des sauren Salzes fast ausschließlich, die der freien Säure im überwiegenden Maße das Ion $C_4O_6H_3^-$. Geringe Erhöhung der H^+-Konzentration hat auf die weitgehende Dissoziation der freien Säure nur schwachen Einfluß, erst hohe Konzentration an Mineralsäure drängt die Ionenspaltung stark zurück.

Die erste Dissoziationskonstante der Dioxymaleinsäure ist von Skinner[1]) zu $7 \cdot 10^{-2}$ bestimmt worden und steht daher mit der oben gestellten Bedingung im Einklang. Um jedoch quantitative Beziehungen zwischen Dissoziationszustand und Zersetzungsgeschwindigkeit der Dioxymaleinsäure herstellen

[1]) a. a. O.

zu können, ist auch noch die Kenntnis der zweiten Konstante erforderlich, deren Bestimmung im nächsten Abschnitt (S. 10) behandelt wird.

Was die Abweichungen der Reaktionskonstanten einer Reihe von der Theorie anbetrifft, so erklärt sich das zunehmende Absinken von K in den Ansätzen mit einem $p_H > 2{,}6$ zwanglos durch die während des Versuchs eintretende Aciditätsverminderung. Viel auffallender ist das beträchtliche Ansteigen von K in den Ansätzen p_H 1,5 und 1,9, über dessen Grund sich nichts Sicheres aussagen läßt. Vielleicht spielt hier das Keto-Enol-Gleichgewicht der Dioxymaleinsäure eine gewisse Rolle. K. J. Pedersen[1]) hat es durch seine Untersuchungen an der sehr leicht zersetzlichen Dimethylacetessigsäure wahrscheinlich gemacht, daß auch im Falle der Acetessigsäure und anderer β-Ketosäuren nur die Ketoform der Zersetzung unterliegt. Nun kommt der festen Dioxymaleinsäure ja sicher die Enolstruktur zu, ebenso entspricht das Ultraviolettspektrum ihrer alkoholischen Lösung nach Hantzsch[2]) dem Enoltypus. In wäßrig-saurer Lösung dürfte jedoch die Ketoform wesentlich mehr — nach der Regel von K. H. Meyer[3]) etwa 30mal stärker — begünstigt sein als in alkoholischer. Dabei erfolgt die Einstellung derartiger Gleichgewichte von einer Seite her im allgemeinen keineswegs momentan, sondern innerhalb meßbarer Zeiten.[4]) Ist nun die Umwandlungsgeschwindigkeit der Enolform der Größenordnung nach vergleichbar mit der Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Ketoform z. B. mäßig größer, so erfolgt ein allmähliches, „autokatalytisches" Ansteigen im Betrag der CO_2-Abspaltung, entsprechend der allmählichen Bildung und Anreicherung der Ketoform, bis zur Erreichung konstanter Geschwindigkeit, die einem dynamischen Gleichgewichtszustand entspricht. Daß diese tatsächlich erreicht wird, ergibt sich aus den Zahlen der weiter unten folgenden Tab. 3. Erhöht sich nun bei einer Temperatursteigerung die Ketisierungsgeschwindigkeit erheblich stärker als die Decarboxylierungsgeschwindigkeit der Ketoform, so wird das Ausmaß der Gesamtreaktion nur mehr durch die langsamere der beiden Teilreaktionen bestimmt. In der Tat hat man bereits bei 20° beinahe exakt linearen Reaktionsverlauf. Daß die geschilderten Erscheinungen sich im wesentlichen auf die freie Säure beschränken, erklärt sich vielleicht dadurch, daß in den teilweise neutralisierten Lösungen die Erreichung des Gleichgewichtszustandes, etwa unter dem katalytischen Einfluß des Alkali- oder OH-Ions, wesentlich rascher erfolgt. Der auffallend hohe Temperaturkoeffizient der Decarboxylierung von etwa 3,5—4 mag seine Ursache zum Teil in der von K. H. Meyer stets beobachteten Begünstigung der Ketoform im Gleichgewicht bei höherer Temperatur besitzen.

---

[1]) a. a. O.
[2]) B. 48, 1407 (1915).
[3]) B. 47, 826 (1914).
[4]) A. 380, 212 (1911).

Die folgende Tabelle enthält die Reaktionskonstanten der Decarboxylierung freier Dioxymaleinsäure, berechnet für verschiedene Zeiten und verschiedene Temperaturen. Die „autokatalytische" Phase der Reaktion bei 12° läßt sich nur mangelhaft reproduzieren; stets tritt jedoch nach ungefähr gleicher Zeit Konstantwerden von K ein. Wir geben im folgenden Mittelwerte mehrerer Parallelversuche. Der Abfall von K im Versuch bei 30° rührt von der bei dieser Temperatur unvermeidlichen, erheblichen Selbstzersetzung der Säure während der Dauer des Temperaturausgleichs im Thermostaten her.

Tabelle 3.

$K \cdot 10^3$:

t	12°	20°	25°	30°
15′	0,52	2,16	4,62	10,6
55	0,58	2,46	4,61	8,4
115	0,71	2,42	—	—
175	0,79	2,20	—	—
240	0,82	2,24	—	—
⋮				
480	0,83	—	—	—

3. Die Dissoziationsverhältnisse der Dioxymaleinsäure.

a) *Bestimmung von* K_1. Skinner hat die Leitfähigkeit von $^{m}/_{64}$- und $^{m}/_{128}$-Dioxymaleinsäurelösungen bei 25° bestimmt durch Extrapolation der zeitlich ziemlich stark veränderlichen Werte auf den Zeitpunkt $t = 0$, in dem die Lösung hergestellt wurde. In Anbetracht der weitgehenden, etwa 80-proc. Dissoziation läßt der Gang der erhaltenen K_1-Werte, 0,069 für $^{m}/_{64}$-, 0,075 für $^{m}/_{128}$-Lösung, den Schluß zu, daß die Dissoziation der zweiten Stufe sich hier bereits bemerkbar macht. Außerdem ist der von ihm für die molekulare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (μ_∞) angenommenen Wert 356 sicher zu niedrig. Nach der Ostwaldschen Regel wäre ein Wert von etwa 374 einzusetzen. Rechnet man mit dieser Zahl, dann ergeben sich bei einem Dissoziationsgrad α von 0,80 bzw. 0,87 für K_1 die ent

sprechenden Werte 0,05 bzw. 0,045, im Mittel also $4{,}7 \cdot 10^{-2}$ an Stelle des Skinnerschen Wertes von $7{,}2 \cdot 10^{-2}$.

Unsere Untersuchungen ließen die Kenntnis von K für die Temperatur von 12° als wünschenswert erscheinen, wobei sich der Vorteil ergibt, daß die Korrektur für die Selbstzersetzung der Säure wesentlich kleiner wird.

Um einen möglichst exakten Wert für die molekulare Grenzleitfähigkeit der freien Säure bei 12° zu erhalten, wurde zunächst die molekulare Leitfähigkeit des neutralen Lithiumsalzes bestimmt. Die folgende Tabelle enthält unter v die Angabe der Verdünnung in Liter/Mol, unter μ_v die molekulare Leitfähigkeit. μ_∞ ist auf Grund des Kohlrauschschen Quadratwurzelgesetzes[1]) extrapoliert.

Tabelle 4.

v	μ_v
59,2	124
118,4	131
236,8	139
473,6	144
⋮	⋮
∞	156

Zieht man von dem letzten Wert die Beweglichkeit der beiden Lithiumionen bei 12° — 2·28,5 — ab, so resultiert für die *Äquivalent*beweglichkeit des sekundären Dioxymaleinsäureions $l = 49{,}5$. Nach R. Wegscheider[2]) ist nun das Beweglichkeitsverhältnis von primärem zu sekundärem Anion bei zweibasischen Säuren annähernd 1 : 1,8, $HC_4H_2O_6^-$ also 27,5. Diese Zahl, vermehrt um die Beweglichkeit des Wasserstoffions bei 12° — 287 — ergibt für die Grenzleitfähigkeit der Dioxymaleinsäure bei binärer Dissoziation den Wert $\mu_\infty = 314{,}5$.

Die folgende Tabelle enthält die Leitfähigkeitsdaten, den Dissoziationsgrad und die hieraus berechnete Affinitätskonstante der Dioxymaleinsäure.

Tabelle 5.

v	μ_v	α	K
59,2	224,0	0,71	0,030
118,4	262,0	0,80	0,035
236,8	302,0	[0,96]	[0,097]
∞	314,5	—	—

[1]) El. **13**, 333 (1907). [2]) M. **23**, 599 (1902).

Eine von Skinner an $^{m}/_{128}$-Säurelösung bei 11° ausgeführte Messung führt in guter Übereinstimmung mit den obigen Zahlen zum Werte 0,035. Der den folgenden Berechnungen zugrunde gelegte Wert $K_1 = 3{,}0 \cdot 10^{-2}$ dürfte in Anbetracht des schwer quantitativ feststellbaren Ausmaßes der sekundären Dissoziation wohl eher zu hoch als zu tief angesetzt sein.

b) *Bestimmung von* K_2. Die Ermittlung von K_2 erfolgte auf Grund der von A. A. Noyes[1]) aufgestellten Gleichung:

$$K_2 = \frac{(K_1 + m + [H^{\cdot}])[H^{\cdot}]^2}{K_1 (m - [H^{\cdot}])} \qquad (I)$$

worin m die Konzentration des sauren Alkalisalzes der Säure und $[H^{\cdot}]$ die des Wasserstoffions bedeutet. Die Gleichung gilt exakt nur unter der Bedingung vollständiger Abspaltung des Alkaliions in Lösung. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgte zur Kontrolle nach verschiedenen Methoden, von denen sich die Leitfähigkeitsbestimmung des sauren Alkalisalzes als die zuverlässigste bewies, während die elektrometrische p_H-Bestimmungsmethode infolge der unsicheren Ermittlung des beträchtlichen Diffusionspotentials, die kolorimetrische wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit weniger geeignet waren.

Nach dem Gesetz von F. Kohlrausch besteht zwischen der spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa$ einer Lösung eines sauren Alkalisalzes und den äquivalenten Leitfähigkeiten l der einzelnen Ionenarten folgender Zusammenhang:

$$\varkappa = [Me^{\cdot}]\, l_{Me^{\cdot}} + [H^{\cdot}]\, l_{H^{\cdot}} + [HS^{-}]\, l_{HS^{-}} + [S^{--}]\, 2\, l_{S^{--}} ,$$

worin sich $Me^{\cdot}$ auf das Alkaliion, HS^{-} und S^{--} auf die ein- bzw. zweiwertigen Säureanionen bezieht. Unter Berücksichtigung der Dissoziationsgleichungen des sauren Salzes folgt für

$$[H^{\cdot}] = -A + \sqrt{A^2 + B} , \qquad (II)$$

wenn

$$A = \frac{m(2\, l_{Me^{\cdot}} + 2\, l_{S^{--}}) + K_1 (2\, l_{S^{--}} + l_{H^{\cdot}} + l_{HS^{-}}) - 2\varkappa}{4 (l_{H^{\cdot}} + l_{S^{--}})}$$

und

$$B = \frac{K_1 [\varkappa - m\, (l_{Me^{\cdot}} + l_{HS^{-}})]}{2 (l_{H^{\cdot}} + l_{S^{--}})} .$$[2])

[1]) Ph. Ch. **11**, 495 (1893).

[2]) H. N. Mc Coy, Am. Soc. **30**, 688 (1908); Th. Paul, Ph. Ch. **110**, 417 (1924).

Die nachfolgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen am primären Lithiumdioxymaleinat.

Tabelle 6.

v	$\varkappa$	$A \cdot 10^3$	$B \cdot 10^5$	$[H^+] \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^4$
59,2	1,780	8,55	3,73	1,97	4,3
118,4	1,124	8,55	2,90	1,60	4,9
236,8	0,640	8,77	1,80	0,99	3,6
473,6	0,391	8,90	1,26	0,68	3,5

Im Mittel: $K_2 = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Die Übereinstimmung der einzelnen K_2-Werte ist in Anbetracht der erheblichen Fehlerquellen der Bestimmungsmethode[1]), die im vorliegenden Falle noch durch die Unbeständigkeit des Untersuchungsmaterials erhöht werden, ausreichend.[2])

Es ergibt sich also, daß die zweite Dissoziationskonstante der Dioxymaleinsäure rund 75 mal kleiner ist als die erste, ihrer Größe nach also ungefähr derjenigen der Ameisensäure entspricht. Diese Tatsache wirft auch Licht auf die bisher noch ungeklärte Frage nach der *Konfiguration* der Dioxymaleinsäure. Zum besseren Verständnis geben wir in der folgenden Tabelle eine Zusammenstellung der ersten und zweiten

Tabelle 7.

Säure	K_1	K_2	K_1/K_2
Bernsteinsäure	$6{,}3 \times 10^{-5}$	$2{,}4 \times 10^{-6}$	26
Weinsäure	$9{,}5 \times 10^{-4}$	4×10^{-5}	24
Maleinsäure	$5{,}0 \times 10^{-2}$	$1{,}1 \times 10^{-6}$	45 400
Fumarsäure	$3{,}2 \times 10^{-3}$	$5{,}5 \times 10^{-5}$	58
Dioxymaleinsäure (12°)	$3{,}0 \times 10^{-2}$	$4{,}0 \times 10^{-4}$	75

[1]) Vgl. hierzu die von Th. Paul (a. a. O.) im Falle der Weinsäure erhaltenen Ergebnisse.

[2]) Bei der colorimetrischen Aciditätsbestimmung in den obigen Lösungen ergaben sich der Reihe nach die p_H-Werte 2,8, 2,9, 3,0 und 3,1, woraus man für K_2 die Werte 2,7, 2,5, 3,6 und $5{,}4 \times 10^{-4}$, im Mittel also $3{,}6 \times 10^{-4}$ in guter Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsdaten erhält.

Dissoziationskonstanten einer Anzahl von Säuren mit vier Kohlenstoffatomen bei 18° sowie das zugehörige Verhältnis $K_1 : K_2$.[1])

Zunächst läßt sich aus der Tabelle ablesen, daß die Substitution zweier Wasserstoffatome in der Bernsteinsäure durch Hydroxyl zu einer Erhöhung von K_1 um das 15-, von K_2 um das 17fache des ursprünglichen Wertes führt. Käme der Dioxymaleinsäure — nach der ursprünglichen Annahme Fentons[2]) — tatsächlich die maleinoide Struktur zu, so hätte nach unseren Ergebnissen für K_1 und K_2 die Einführung der beiden Oxygruppen in diesem Falle sogar zu einer leichten Erniedrigung von K_1 geführt, während andrerseits K_2 sich fast auf den 400fachen Wert erhöht hätte. Liegt hingegen der Dioxymaleinsäure die Konfiguration der Fumarsäure zugrunde, dann entspräche diesem Übergang eine Erhöhung von K_1 auf das 9-, von K_2 auf das 7fache, Steigerungen also, die der Größenordnung nach recht gut dem Übergang von Bernsteinsäure in Weinsäure entsprechen. Noch überzeugender zugunsten einer trans-Konfiguration der „Dioxymaleinsäure" spricht der Vergleich ihres K_1/K_2-Verhältnisses mit demjenigen verwandter Säuren. Der Wert 75 paßt gut zu dem Werte 58 der Fumarsäure, während sich bei maleinoider Struktur eine etwa 1000mal höherer Wert erwarten ließe.[3]) Der fumaroiden Konfiguration der „Dioxymaleinsäure" entspricht auch ihre geringe Löslichkeit (etwa m/50 bei 12°). Die merkwürdige, schon von Fenton beobachtete Erscheinung, daß die Säure sich aus dem Reaktionsgemisch von Weinsäure, Ferrosulfat und Hydroperoxyd erst nach Zusatz von konzentrierten Säuren abscheidet, würde nach Willstätter und Maschmann[4]) dann so zu erklären sein, daß die primär entstandene, leicht lösliche Dioxymaleinsäure unter dem Einfluß der Mineralsäure in die schwer lösliche Dioxyfumarsäure

[1]) Nach Landolt-Börnstein 1927, Erg.-Bd.

[2]) Chem. Soc. 69, 546 (1896).

[3]) Ganz ähnliche Verhältnisse wie bei Malein- und Fumarsäure kehren bei der Citraconsäure ($K_1/K_2 = 5100$) und der Mesaconsäure ($K_1/K_2 = 53$) wieder.

[4]) Dissertation München 1922.

umgewandelt wird, ähnlich wie ja auch Maleinsäure[1]) und Oxymaleinsäure[2]) mit Säuren eine entsprechende Umwandlung erfahren. Im übrigen neigte auch Fenton in einer späteren Veröffentlichung[3]) auf Grund der Tatsache, daß sich die höher schmelzende Form der Oxalessigsäure (Oxyfumarsäure) mit Brom zu der gewöhnlichen (α-)Dioxymaleinsäure oxydieren läßt, der Annahme einer trans-Konfiguration der Dioxymaleinsäure zu. Über die von Fenton[4]) beschriebene sog. β-Dioxymaleinsäure vgl. die Arbeiten von Skinner und von Böeseken.[5])

4. Reaktionsgeschwindigkeit und Dissoziationszustand in wäßriger Lösung.

Im folgenden soll nun versucht werden, exaktere Beziehungen zwischen Decarboxylierungsgeschwindigkeit und Konzentration des primären Dioxymaleinsäureions, wie sie sich auf Grund der orientierenden Versuche bereits hatten vermuten lassen, herszustellen.

a) *Freie Dioxymaleinsäure in verschiedenen Konzentrationen.*

Die Versuche wurden, um einen exakt monomolekularen Verlauf der Reaktion zu erzielen, bei 20° ausgeführt. Zur Berechnung der Dissoziationsgrade wurden jedoch die bei 12° ermittelten Affinitätskonstanten verwendet, da, wie eine Überschlagsrechnung mit K_1 zeigte, der hierdurch verursachte Fehler nur wenige Proc. beträgt und zudem für K_1 und K_2 nach der gleichen Richtung liegt. Die nachfolgende Tab. 8 enthält außer der Verdünnung (v) in Litern/Mol und den im Schüttelversuch für diese Verdünnung bestimmten Reaktionskonstanten erster Ordnung (K)[6]) auch die molekulare Leitfähigkeit der Lösung (μ_v), die Dissoziationsgrade der ersten und der zweiten Stufe (α_1 und α_2) und schließlich das hältnis K/α_1, das bei Proportionalität von Decarboxylierungsgeschwindigkeit und Konzentration des sauren Anions ebenfalls eine Konstante sein müßte. α_1 und α_2, die also direkt die Mengen an primären bzw. sekundärem Anion bezogen auf 1 Mol pro v Liter angeben, wurden der

[1]) Z. H. Skraup, M. **12**, 107 (1891).
[2]) A. Wohl, B. **40**, 2282 (1907).
[3]) Chem. Soc. **101**, 1570 (1912).
[4]) Chem. Soc. **69**, 558 (1896); **73**, 78 (1898).
[5]) Rec. **42**, 745 (1923).
[6]) Mittelwert dreier Bestimmungen zu den Zeiten $t = 55, 115, 175'$.

Einfachheit halber nicht aus den beiden Dissoziationsgleichungen für K_1 und K_2 berechnet, — man stößt in diesem Falle auf eine recht unhandliche Gleichung 3. Grades —, sondern unmittelbar aus den Leitfähigkeitsdaten ermittelt auf Grund von Beziehungen, die zuerst R. Wegscheider[1]) aufgestellt hat. Danach ist

$$\alpha_2 = \frac{\mu^2 - K_1 v \mu_\infty (\mu_\infty - \mu)}{[2(l_{H^+} + l_{A^{--}}) - \mu_\infty](2\mu + K_1 v \mu_\infty)}$$

und

$$\alpha_1 = \frac{\mu - 2\alpha_2(l_{H^+} + l_{A^{--}})}{\mu_\infty}.$$[2])

Tabelle 8.

v	$K \cdot 10^3$	μ_v	α_1	α_2	$K/\alpha_1 \cdot 10^3$
59,2	2,62	224,0	0,71	—	3,7
118,4	2,70	262,0	0,82	0,02	3,4
236,8	2,73	302,0	0,83	0,06	3,4
473,6	2,70	343,0	0,81	0,13	3,3

Wie man sieht, ändert sich infolge weitgehender Kompensation von primärer und sekundärer Dissoziation die Konzentration des primären Säureanions (bezogen auf v Liter) bei einer Verdünnung der $^m/_{60}$-Ausgangslösung auf das achtfache nur unbedeutend. Dementsprechend wird die tatsächlich beobachtete Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Konzentration des primären Ions identisch mit einer Proportionalität auch zwischen Gesamtsäurekonzentration und K.

b) *Primäres Lithiumdioxymaleinat in verschiedenen Konzentrationen.*

In analoger Weise wurde auch eine Reihe mit wechselnden Konzentrationen an primärem Lithiumsalz ausgeführt, und

[1]) M. **23**, 599 (1902).

[2]) Umgekehrt läßt sich durch Einsetzen der so gefundenen Werte für α_1 und α_2 in die beiden Dissoziationsgleichungen für K_1 und K_2 auch K_2 ermitteln. Man findet so für die Verdünnungen $v = 236{,}8$ und 473,6 die Werte 3,0 und $3{,}7 \cdot 10^{-4}$, die in Anbetracht der nicht unerheblichen Fehlerquellen des Verfahrens hinreichend mit dem früher bestimmten Werte $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ übereinstimmen.

zwar wegen der in diesem Falle größeren Reaktionsgeschwindigkeit bei 12°. Die folgende Tabelle enthält außer v und K[1]) den Wert $1 - \alpha$, der bei vollständiger Dissoziation des Lithiumions ein Maß für das vorhandene primäre Anion der Säure darstellen würde, sowie den Quotienten $K/1 - \alpha$, der bei Gültigkeit der aufgestellten Beziehung wieder konstant sein sollte.

Eine gewisse Ungenauigkeit liegt in der Annahme vollständiger Abspaltung des Lithiumions; doch dürfte nach Leitfähigkeitsergebnissen an einigen einbasischen Säuren von der Stärke der Dioxymaleinsäure[2]) der Unterschied in der Dissoziation des Lithiumions im untersuchten Konzentrationsbereich kann mehr als 10 Proc. betragen. Er würde zudem kompensiert werden, wenn auch dem Anion $LiO_2C(COH)_2CO_2^-$ eine ähnliche starke Zersetzlichkeit zukäme wie dem Ion $HO_2C(COH)_2CO_2^-$.

Die Bestimmung von α erfolgte im vorliegenden Falle aus der Dissoziationsgleichung der zweiten Stufe mit $K_2 = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$.

Tabelle 9.

v	$K \cdot 10^4$	$1-\alpha$	$K/1-\alpha \cdot 10^4$
29,6	9,49	0,90	1,05
59,2	8,21	0,86	0,96
118,4	8,14	0,81	1,01
236,8	6,95	0,74	0,94
473,6	6,20	0,64	0,97

Wie man aus der Tabelle ersieht, bleibt der Quotient $K/1-\alpha$ in befriedigender Weise konstant, obwohl die Konzentration des primären Ions (in Mol pro v Liter) innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes auf $^2/_3$ ihres Anfangswerts in Ansatz I herabgeht.

c) *Dioxymaleinatlösungen von verschiedenem* p_H.

Eine Dioxymaleinatlösung beliebiger Acidität wird die Säure im allgemeinen in den drei Stufen der undissoziierten Säure, des primären und des sekundären Ions enthalten.

[1]) Wieder bestimmt für $t = 55'$, $115'$ und $175'$.

[2]) Z. B. Dichloressigsäure.

Um die Konzentration einer bestimmten Ionengattung zu berechnen, benötigt man daher im allgemeinsten Falle vier voneinander unabhängige Gleichungen, da ja die Wasserstoffionenkonzentration als vierte Variable hinzukommt.

Ist in v Litern 1 Mol Dioxymaleinsäure enthalten, von dem der Bruchteil a als freie Säure, b als primäres und $1 - (a + b)$ als sekundäres Salz zugegeben wurde, dann gelten, wenn sämtliche Konzentrationen in Mol pro v Liter ausgedrückt werden, folgende Beziehungen:

$$\text{I.} \quad [H_2D] + [HD^-] + [D^{--}] = 1.$$

$$\text{II.} \quad [HD^-] + 2[D^{--}] - [H^+] = a + b + 2(1 - a - b).$$
$$= 2 - a - b.$$

(Gesetz der Elektroneutralität).

$$\text{III.} \quad \frac{[H^+] \cdot [HD^-]}{[H_2D]} = K_1 v$$

$$\text{IV.} \quad \frac{[H^+] \cdot [D^{--}]}{[HD^-]} = K_2 v.$$

Die Auflösung dieser Gleichungen etwa nach $[HD^-]$ bereitet erhebliche rechnerische Schwierigkeiten und führt zu sehr komplizierten Ausdrücken. Wesentlich einfacher werden die Verhältnisse bei der Auswertung, wenn man berücksichtigt, daß innerhalb gewisser Aciditätsbereiche einzelne Dissoziationsformen der Säure wegen ihrer sehr geringen Konzentration gegenüber den anderen zu vernachlässigen sind. Wir unterscheiden im folgenden drei derartige Aciditätsbereiche. Im Falle der salzhaltigen Gemische ist jedoch Voraussetzung, daß die Abspaltung des Alkaliions praktisch vollständig erfolgt, eine Bedingung, die in den später verwendeten $^m/_{60}$-Lösungen wohl annähernd erfüllt ist.

Fall 1: *Gemische von freier Dioxymaleinsäure und Mineralsäure;* $p_H < 1{,}92$.

Die Konzentration von $[D^{--}]$ läßt sich hier ohne weiteres vernachlässigen. Man kommt mit Gleichung (I) und (III) aus, wenn man berücksichtigt, daß $[H^+]$ sich in diesem Falle aus der von der Dioxymaleinsäure *und* der Mineralsäure (z. B. HCl) stammenden Wasserstoffionenkonzentration zusammensetzt, also gleich $([HD^-] + [H^+_{Cl}])$ ist. Auf diese Weise ergibt sich:

$$[HD^-] = \frac{-K_1 v - [H^+_{HCl}] + \sqrt{(K_1 v + [H^+_{HCl}])^2 + 4 K_1 v}}{2} \quad \ldots 1$$

Fall 2: *Gemische von freier Dioxymaleinsäure und primärem Alkalisalz;* p_H **1,92—2,60.**

Bei größeren Verhältnissen a/b läßt sich auch hier $[D^{--}]$ gegenüber $[HD^-]$ und $[H_2D]$ ohne erheblichen Fehler vernachlässigen. Damit

fällt Gleichung (IV) weg, (I) und (II) vereinfachen sich durch den Ausfall von $[D^{--}]$ entsprechend. Mit sinkendem Verhältnis a/b wird jedoch der dadurch verursachte Fehler recht erheblich; so beträgt er bezogen auf $[HD^-]$ für $a/b = 1$ fast 8 Proc., für reines LiHD über 17 Proc. Die Endformel lautet:

$$[HD^-] = \frac{-(K_1 v + a - 1) + \sqrt{(K_1 v + a - 1)^2 + 4 K_1 v}}{2} \quad \ldots 2$$

Fall 3: *Gemische von primärem und sekundärem Alkalisalz*; $p_H > 2{,}60$.

In diesen Lösungen wird die Konzentration von $[H_2D]$ sehr klein. Dementsprechend wird Gleichung (III) überflüssig, Gleichung (I) reduziert sich durch den Wegfall von $[H_2D]$. Für $[HD^-]$ ergibt sich:

$$(HD^-] = \frac{K_2 v + b + 1 + \sqrt{(K_2 v + b + 1)^2 - 4b}}{2} \quad \ldots 3$$

Durch graphische Intrapolation zwischen dem nach 3. gefundenen $[HD^-]$-Wert für das primäre Alkalisalz und dem nach 2. ermittelten Wert für die freie Säure läßt sich auch für kleine a/b-Verhältnisse ein auf wenige Procente sicherer $[HD^-]$-Wert errechnen.

Im folgenden werden an einer Anzahl von Ansätzen verschiedener Acidität die Beziehungen zwischen Decarboxylierungsgeschwindigkeit und berechneter $[HD^-]$-Konzentration experimentell nachgeprüft.

Je 25 mg wasserfreie Dioxymaleinsäure wurden mit vorher genau bestimmten Mengen an Salzsäure bzw. LiOH-Lösung versetzt und mit Wasser auf das Gesamtvolumen von 10 ccm gebracht, so daß die Lösungen also stets 0,0169-m. an Dioxymaleinsäure waren. Die Versuchstemperatur war 20°.

Die nachfolgende Tab. 10 enthält die Ergebnisse der Versuchsreihe. Unter HCl, *a*, *b*, *c* sind die Konzentrationen an Salzsäure, Dioxymaleinsäure, primärem und sekundärem Lithiumsalz in Mol pro 59,2 Liter angegeben; p_H ist die zu Beginn des Versuchs eingestellte Acidität der Lösung, die sich während der Versuchsdauer von 3 Stunden nach kolorimetrischer Kontrolle in den Ansätzen 1—4 um höchstens 0,1—0,2, in Nr. 5 um etwa 0,3, in Nr. 6 um etwa 0,5, in Nr. 7 schließlich um rund 1,5 Einheiten erhöht, entsprechend der abnehmenden Pufferkapazität der Systeme: K ist die Reaktionskonstante erster Ordnung, berechnet für $t = 60'$.

Um einen Begriff von der relativen Konstanz der K-Werte einer Versuchsreihe zu geben, ist in der folgenden Rubrik der Quotient K_{180}/K_{60} verzeichnet. Wie ein Blick auf die Tabelle zeigt, nimmt K nur in den Ansätzen mit schwacher Selbstpufferung erheblich ab. Die vorletzte Spalte enthält die Konzentration an $[HD^-]$ in Mol pro 59,2 Liter, die

für die Ansätze 1—3 nach Gleichung (1) (S. 16)[1]), für Ansatz 4 durch Intrapolation zwischen Gleichung (1) und (2), und für die übrigen Ansätze nach Gleichung (3) ermittelt wurden. An letzter Stelle steht der Quotient $K/[HD^-]$, der für die letzten Ansätze wegen der erwähnten fallenden Tendenz von K eher zu niedrig als zu hoch angenommen sein dürfte.

Tabelle 10.

Nr.	HCl	*a*	*b*	*c*	p_H	$K \cdot 10^3$	$K_{180'}/K_{60'}$	$[HD^-]$	$K/[HD^-] \cdot 10^3$
1	8,90	1,0	—	—	0,82	0,71	1,08	0,16	4,4
2	2,78	1,0	—	—	1,27	1,35	1,06	0,37	3,7
3	—	1,0	—	—	1,92	2,55	0,97	0,71	3,6
4	—	0,5	0,5	—	2,32	2,88	0,79	0,78	3,7
5	—	—	1,0	—	2,60	2,59	0,71	0,85	3,0
6	—	—	0,5	0,5	3,59	1,44	0,69	0,48	3,0
7	—	—	0,1	0,9	4,17	0,38	0,60	0,10	3,8

Berücksichtigt man die großen Fehlerquellen dieser Versuche, als deren wichtigste die Inkonstanz der Acidität während des Versuchs mit ihren Folgen, die hohe Absolutgeschwindigkeit der Versuche bei der für stets monomolekularen Verlauf notwendigen Temperatur von 20° (vgl. S. 8) sowie die rechnerischen Vereinfachungen erscheinen, so muß man die Konstanz von $K/[HD^-]$ als vollkommen befriedigend erachten. Die Annahme einer Proportionalität zwischen Decarboxylierungsgeschwindigkeit und Konzentration des primären Dioxymaleinsäureanions erscheint durch die Ergebnisse der Tab. 8—10 auch quantitativ erwiesen.[2])

[1]) Bei der Einsetzung der $[H^+]$ der Mineralsäure wurde dabei in alter Weise mit Dissoziationsgraden (Bd. VI der Critical Tables 1930 entnommen) gerechnet, was in Anbetracht der sonstigen, weit größeren Fehlerquellen der Versuche wohl kaum ins Gewicht fällt.

[2]) Es ist in diesem Zusammenhang vielleicht von Interesse, daß auch beim Zerfall der Thioschwefelsäure sowie des Hydroperoxyds nach den Untersuchungen von J. Scheffer und F. Böhm [Anorg. Chem. **183**, 151 (1929)] bzw. J. v. Bertalan [Ph. Ch. **95**, 328 (1920)] Proportionalität zwischen Zersetzungsgeschwindigkeit und Konzentration des primären Anions angenommen werden muß.

Für die Decarboxylierungsgeschwindigkeit einbasischer Carbonsäuren stellten hingegen C. Ljunggreen (Dissertation Lund 1925) am Beispiel der Acetessigsäure und K. H. Pedersen [Am. Soc. **51**, 2098 (1929)

Erhöht man den Zusatz freier Mineralsäure stark gegenüber den ersten Ansätzen der Tab. 10 (bis auf 10 n.), dann zeigt sich, bei minimaler Konzentration an HD^-, ein erhebliches Ansteigen des Quotienten $K/[HD^-]$, das sich bereits im Ansatz Nr. 1 der Tab. 10 ankündigt. In der folgenden Tabelle geben wir in etwas abgekürzter, im übrigen den Angaben der Tab. 10 entsprechender Form die Ergebnisse einiger derartiger Versuche wieder, in denen 2- und 5 n-HCl, sowie — wegen des störend hohen Dampfdrucks höher konz. HCl-Lösungen — 10 n-H_2SO_4 zur Anwendung kam, deren $[H^\cdot]$ sich allerdings als praktisch identisch mit der einer 5 n-HCl erwies. $T = 20^0$.

Tabelle 11.

HCl	H_2SO_4	a	$K \cdot 10^3$	$[HD^-]$	$K/[HD^-] \cdot 10^3$	$K/[H_2D] \cdot 10^3$
118,4	—	1,0	0,16	0,023	7,0	0,08
296,0	—	1,0	0,13	0,010	13,0	0,09
—	592,0	1,0	0,12	0,010	12,0	0,08

Wie man sieht, strebt K offenbar einem Grenzwert zu, während $K/[HD^-]$ sich fast auf das Vierfache des Durchschnittswerts in Tab. 10 (3,5) erhöht. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, daß auch die freie undissoziierte Dioxymaleinsäure sich mit einer bestimmten spezifischen, wenn auch kleinen Geschwindigkeit zersetzt. Zieht man von K jeweils den auf Rechnung von HD^- treffenden Anteil ab, so resultiert der Quotient $K/[H_2D]$, der sich tatsächlich als annähernd konstant erweist. Danach zersetzt sich also die undissoziierte Säure rund 40mal langsamer als das primäre Anion in gleicher Konzentration.

Zum orientierenden Vergleich werden noch die Geschwindigkeitsdaten E. O. Wiigs[1]) für die Zersetzung der Acetondicarbonsäure, bei der ein qualitativ ganz ähnliches Verhalten beobachtet wurde, in gleicher Weise ausgewertet. Entsprechend der wesentlich kleineren Affinitätskonstante dieser Säure ($K_1 = 7{,}7 \cdot 10^{-4}$) genügt dort bereits ein Zusatz von $^n/_5$-HCl zur praktisch vollständigen Zurückdrängung der Dissoziation ($\alpha < 0{,}01$) und damit zur Erreichung konstanter Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 50^0 und 0,05 m. Konzentration an Acetondicarbon-

an der Dimethylacetessigsäure fest, daß sie im wesentlichen proportional der Konzentration an undissoziierter Säure ist, während die Zersetzung des Ions größenordnungsgemäß etwa 100mal langsamer erfolgt.

[1]) Journ. phys. Chem. **32**, 961 (1928).

säure wurden für $K/[H_2A]$ der Wert $1{,}6 \cdot 10^{-2}$, für $K/[HA^-]$ bei drei verschiedenen HCl-Zusätzen die Werte 3,8, 4,0 und $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ erhalten. In diesem Falle zersetzt sich also das primäre Anion nur etwa $2^1/_2$mal rascher als die undissoziierte Säure.

Jedenfalls wird die unwahrscheinliche Erklärung Wiigs für die hemmende Wirkung des Säurezusatzes, die auf die Bildung einer relativ stabileren Molekularverbindung von Acetondicarbonsäure und HCl zurückgehen soll, durch die vorliegenden Befunde hinfällig.

5. Einfluß fremder Zusätze.

a) *Die hemmende Wirkung der Borsäure.*

Während mehrere Stoffgruppen einen teilweisen erheblichen beschleunigenden Einfluß auf den Decarboxylierungsvorgang in wäßriger Lösung ausüben (vgl. Abschnitt A 5 und C, S. 23 und 41), wurde nur in einem einzigen Falle deutliche, spezifische Hemmung beobachtet. Böeseken[1]) stellte zuerst fest, daß durch Zusatz größerer Mengen von Borsäure die Kohlensäureabspaltung aus Dioxymaleinsäure stark verzögert wird, während andrerseits die Leitfähigkeit und die Wasserstoffionenkonzentration einer derartigen Mischung beträchtlich über das Maß der Additivität hinaus ansteigen. Offenbar bildet sich eine sehr starke Boro-Komplexsäure, ähnlich den schon länger bekannten Komplexverbindungen des Bors mit aliphatischen und aromatischen Polyoxyverbindungen und Oxycarbonsäuren.[2])

Da zwischen der Bildung dieses Komplexes und der Reaktionshemmung offenbar ein ursächlicher Zusammenhang besteht, obwohl Böeseken die letztere nur der „Änderung des Mediums" zuschreiben wollte, so haben wir zur Orientierung einige Versuche mit wechselndem Borsäurezusatz bei 25° ausgeführt.

In den Ansätzen der Reihe I betrugen die Borsäuremengen 0, 10, 20 und 30 mg auf 25 mg Dioxymaleinsäure bei einem Gesamtvolumen von 10 ccm H_2O.

---

[1]) Rec. **37**, 162 (1918).

[2]) Literaturzusammenstellung bei R. H. Hermans, Anorg. Chem. **142**, 83 (1925).

Um den Einfluß der leichten Aciditätssteigerung mit zunehmender Borsäuremenge für jeden Fall auszuschalten, wurde noch eine zweite Reihe (II) ausgeführt, in der mit $^m/_2$-Acetatpuffer ein konstantes p_H von 4,3 eingestellt war. Im übrigen enthielten die Ansätze dieser Reihe auf je 20,8 mg Dioxymaleinsäure 0, 30, 120, 310 und 400 mg Borsäure bei 10 ccm Gesamtvolumen.

In den beiden folgenden Tabellen, die sich auf Reihe I und II beziehen, sind unter B/D die Molverhältnisse von Borsäure zu Dioxymaleinsäure, unter K die Reaktionskonstanten erster Ordnung, erhalten als Mittelwerte je dreier ausgezeichnet übereinstimmender Berechnungen für die Zeiten $t = 10$, 20 und 40′, verzeichnet. Die Bedeutung der anderen Rubriken wird noch erläutert werden.

Tabelle 12 (I).

B/D	$K \cdot 10^3$	K/K_0	$a \cdot 10^3$	$(D-a) \cdot 10^3$	$(B-a) \cdot 10^3$	$C \cdot 10^2$
0	6,32	—	—	16,9	—	—
0,96	4,98	0,788	3,58	13,3	12,6	4,7
1,91	3,86	0,612	6,56	10,3	25,7	4,1
2,87	3,30	0,522	8,09	8,8	40,3	4,4

C im Mittel: $4{,}4 \cdot 10^{-2}$.

Tabelle 13 (II).

B/D	$K \cdot 10^3$	K/K_0	$a \cdot 10^3$	$(D-a) \cdot 10^3$	$(B-a) \cdot 10^3$	$C \cdot 10^2$
0	5,52	—	—	14,06	—	—
3,45	2,95	0,535	6,54	7,52	41,9	4,8
13,8	1,23	0,223	10,92	3,14	182,6	5,2
35,5	0,424	0,077	12,95	1,11	487,0	4,2
46,0	0,355	0,064	13,15	0,91	632,9	4,4

C im Mittel: $4{,}7 \cdot 10^{-2}$.

Die Tabellen zeigen zunächst, daß annähernd gleichen Verhältnissen B/D in beiden Reihen fast gleiche procentische Hemmungen entsprechen, daß die Reaktion aber selbst bei 50fachem Überschuß an Borsäure nicht völlig zum Stillstand kommt. Diese Tatsache legte den Versuch nahe, die Dissoziationskonstante des Dioxymaleinsäure-Borsäurekomplexes

aus der Reaktionsgeschwindigkeit zu berechnen unter der Voraussetzung, daß die im Komplex enthaltene Dioxymaleinsäure vor der Zersetzung geschützt bleibt.

Bezeichnen wir mit a die Konzentration des Komplexes, mit D die der gesamten Dioxymaleinsäure, ferner mit K und K_0 die Reaktionskonstanten des Versuches mit und ohne Borsäurezusatz, dann gilt

$$\frac{[D]}{[D-a]} = \frac{K_0}{K},$$

woraus für die Komplexkonzentration

$$[a] = D\left(1 - \frac{K}{K_0}\right)$$

folgt.

Nehmen wir nun weiter an, daß der Komplex die Zusammensetzung DB entsprechend einem Molekül Borsäure auf ein Molekül Dioxymaleinsäure besitzt, dann können wir hieraus die Dissoziationskonstante des Komplexes

$$\frac{[D-a]\cdot[B-a]}{a} = C$$

ermitteln.

Die Rubriken 3—7 der beiden vorangegangenen Tabellen entsprechen den eben gegebenen Definitionen. Wie man sieht, erhält man tatsächlich für C aus beiden Reihen fast dieselbe Konstante, ein Zeichen, daß der Komplex auch gegen höhere Wasserstoffionenkonzentrationen nur wenig empfindlich ist.

Würde dem Komplex statt der Formel $D\,B$ die Zusammensetzung $D_2\,B$ zukommen, so erhielte man für die jeweils kleinste und größte Borsäurekonzentration

in Reihe I die C-Werte 7,1 und $4{,}2 \cdot 10^{-4}$,
in Reihe II die C-Werte 3,9 und $0{,}4 \cdot 10^{-4}$.

Für die Zusammensetzung $D\,B_2$ wären die entsprechenden Werte

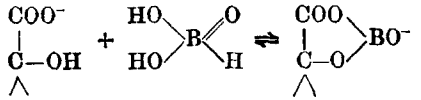
in Reihe I 3,0 und $11{,}3 \cdot 10^{-4}$,
in Reihe II 14,3 und 265 $\cdot 10^{-4}$.

Wie die Zahlenwerte zeigen, kann von einer Konstanz der C-Werte in beiden Fällen nicht die Rede sein, so daß die zuerst angenommene Formel $D\,B$ als die weitaus wahrscheinlichste sich erweist.

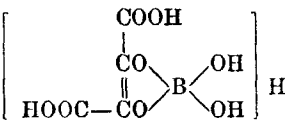
Diese Tatsache ist in mehrfacher Hinsicht interessant. J. M. Kolthoff[1]) hat durch die Methode der Löslichkeitsbestimmung schwer lös-

[1]) Rec. 45, 607 (1926).

licher organischer Silbersalze in Borsäurelösungen wahrscheinlich gemacht, daß die Komplexbildung organischer α-Oxysäuren nach dem Schema



erfolgt. Für die Zerfallskonstante des Weinsäurekomplexes $T\,B_2$ fand er $1{,}9 \cdot 10^{-3}$, für den Salicylsäure- und den Meconsäurekomplex (SB und MB) etwa $4 \cdot 10^{-2}$, also annähernd Werte von der auch für DB gefundenen Größenordnung. Es ist nun merkwürdig, daß die Zusammensetzung des Dioxymaleinsäurekomplexes nicht derjenigen der Weinsäureverbindung entspricht. Wahrscheinlich erfolgt auch die Bindung der Borsäure nicht unsymmetrisch nach dem oben gegebenen Schema, sondern symmetrisch an die beiden enolischen Oxygruppen ähnlich wie im Falle des Brenzcatechins oder Pyrrogallols. Während aber die meisten isolierten Verbindungen dieses Typs der Zusammensetzung $X_2\,B$ (X = Diol) entsprechen, gehört der Fall der Dioxymaleinsäure zu den nicht sehr häufigen Beispielen der einfachsten Zusammensetzung wie sie unter anderem auch der Mannitoborsäure und der Cycloheptan-1,2-diol-Borsäure zukommt. Da man den stark sauren Charakter dieser Verbindungen neuerdings durch die Fünfwertigkeit des darin enthaltenen Boratoms erklärt[1]), so würde der Dioxymaleino-Borsäure die Formel



entsprechen. Die große Beständigkeit der Dioxymaleinsäure in dieser Verbindung ließe sich nach früheren Ausführungen (S. 7) zwanglos durch die in ihr erfolgte Fixierung der stabilen Enolform erklären.

b) *Die beschleunigende Wirkung von Metallsalzen.*

H. Wieland und W. Franke[2]) haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über die Rolle des Eisens bei der Autoxydation der Dioxymaleinsäure zum erstenmal festgestellt, daß auch die Decarboxylierung dieser Säure durch Eisensalze nicht unerheblich beschleunigt wird. So hatte sich beispielsweise ergeben, daß die Geschwindigkeit der Kohlensäureabspaltung aus einer $^{m}/_{30}$-Dioxymaleinsäurelösung von p_H 4,8 bei Gegenwart von $^{1}/_{60}$ der äquivalenten Menge Ferrosulfat etwa 3mal

[1]) Vgl. P. H. Hermans, a. a. O.
[2]) A. **464**, 101 (1928).

größer ist als ohne diesen Zusatz. Die Frage, ob nicht auch die CO_2-Abspaltung aus der scheinbar reinen, in Wirklichkeit auf Grund ihrer Herstellungsweise sicher mit Eisen verunreinigten Dioxymaleinsäure auf Rechnung eben dieser Eisenspuren zu setzen wäre, schien darum einer Nachprüfung wert zu sein.

Zu diesem Zwecke wurde ein Teil der rohen Dioxymaleinsäure aus ihrer Acetonlösung mit Wasser ausgefällt nach dem Verfahren von Willstätter und Lampe.[1]) Bei der Ausführung dieser Prozedur sowohl wie bei der vorausgehenden Destillation von Aceton und Wasser kamen ausschließlich Quarzgefäße zur Verwendung. Zu den Schüttelversuchen wurden die Gefäße vorher mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht und mit in Quarz destilliertem Wasser nachgespült, wie es auch zur Herstellung der Lösungen verwendet wurde. Die gereinigte wasserfreie Säure enthielt — bestimmt nach dem Rhodanidverfahren von Willstätter und Pollinger[2]) — nur mehr 5.10^{-4} mg Eisen pro Gramm, während die rohe Säure etwa 10mal mehr davon enthalten hatte. Die nachfolgende Tabelle verzeichnet — als Mittelwerte zahlreicher Parallelbestimmungen — die bei 12° aus 25 mg Dioxymaleinsäure in 10 ccm Wasser entwickelten CO_2-Mengen (in Kubikmillimeter), wobei sich Reihe I auf die rohe, II auf die gereinigte, III auf gereinigte, mit $FeSO_4$ künstlich bis zum Eisengehalt der rohen Säure verunreinigte und IV auf rohe, zur eventuellen Inaktivierung des Eisens mit 1 ccm $^n/_{10}$-HCN-Lösung versetzte Säure bezieht.

Tabelle 14.

t	I	II	III	IV
15′	65	60	60	64
30	155	130	130	139
55	260	250	250	267
85	425	420	425	441
115	605	615	610	635
145	790	810	800	1030
175	1000	1010	1010	1230

[1]) Dissertation München 1926. [2]) A. **430**, 316 (1923).

Da sämtliche Ansätze praktisch innerhalb der Versuchsfehler übereinstimmen, erscheint es ausgeschlossen, daß die Decarboxylierung der Dioxymaleinsäure an sich ein durch Spuren von Schwermetall veranlaßter Vorgang ist.

Über die Wirkung größerer Eisensalzmengen orientiert die nachfolgende Tabelle 15.

Die Ansätze waren an Dioxymaleinsäure wieder 0,0169 m., an Ferrosulfat der Reihe nach 0-, 10^{-4}-, 10^{-3}-, 10^{-2}- und 10^{-1}-m. $T = 12^0$. cmm CO_2.

Tabelle 15.

t	I	II	III	IV	V
15′	58	56	80	133	262
30	116	115	154	258	494
60	267	261	322	530	853
90	460	430	522	850	1170
120	658	626	755	1130	1430
150	850	815	944	1380	1640
180	1090	1090	1210	1660	1850

Wie man sieht, kann vor einer Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Eisenkonzentration nicht die Rede sein. Aber auch die prozentischen Beschleunigungen, bezogen auf den eisenfreien Ansatz I, zeigen keine derartige einfache Abhängigkeit vom Eisenzusatz. Auffallend ist — neben der schon beobachteten Wirkungslosigkeit minimaler Eisenmengen — vor allem das starke Nachlassen in der Wirksamkeit des Eisens, wenn dieses in relativ hohen, mit der Konzentration der Dioxymaleinsäure annähernd vergleichbaren oder noch größeren Mengen zugegeben wird. Wahrscheinlich gehen diese Verhältnisse auf die Komplexbildung des Eisens mit der Dioxymaleinsäure, die wohl der Grund für die beschleunigende Wirkung des Eisens ist, zurück. Dieser Komplex ist sicher in der stark verdünnten, relativ sauren (p_H 1,9) Dioxymaleinsäurelösung weitgehend in seine Komponenten gespalten. Sodann aber bilden sich bei Steigerung der Eisenkonzentration keineswegs — zumal nicht, wenn der gebildete Komplex von höherer Ordnung

hinsichtlich der Dioxymaleinsäure ist — proportionale Komplexmengen. Dieses Zurückbleiben der Komplexkonzentration gegenüber der eingesetzten Eisenmenge ist sicher die Ursache für die Abnahme der relativen Wirksamkeit des Eisensalzes mit steigender Absolutkonzentration.

Die Notwendigkeit der komplexen Bindung des Schwermetalls für seine katalytische Wirksamkeit geht besonders deutlich aus der nächsten Tab. 16 hervor, in deren Ansätzen das Eisen zum Teil in Form eines festen Fremdkomplexes hinzugefügt wurde.

Je 10 ccm einer 0,0169 m-Lösung von primärem Lithium-dioxymaleinat erhielten einen Zusatz von je 0,56 mg Eisen und zwar

II als $\alpha\alpha'$-Tridipyridyl-ferrosulfat,
III als Kaliumferrocyanid und
IV als Ferrosulfat, während
I als Vergleichsversuch ohne Eisenzusatz lief. $T = 12^0$; cmm CO_2.

Tabelle 16.

t	I	II	III	IV
15′	80	77	75	110
30	180	155	150	230
45	245	240	240	350
60	355	340	335	460

Die Tabelle zeigt in aller Deutlichkeit, daß nur im Falle IV, wo die Möglichkeit einer Komplexbildung mit der Dioxymaleinsäure besteht, das Eisen sich als wirksam erweist, während die an sich bereits komplexen Eisensalze vollkommen wirkungslos sind.

c) p_H-*Abhängigkeit der Eisenwirkung.*

Eine exakte Vergleichung der Reaktionsgeschwindigkeit in Ansätzen mit und ohne Eisenzusatz ist wegen der schon früher (S. 7) geschilderten Abweichungen vom monomolekularen Reaktionsverlauf nicht gut möglich. Um wenigstens ein angenähertes Bild der Verhältnisse zu geben, stellen wir in der nachfolgenden dreiteiligen Tabelle unter K_0 die aus den eisenfreien Ansätzen der Tab. 1 für die Zeiten $t = 20$, 70 und 145′ berechneten Reaktionskonstanten erster Ordnung zusammen, unter K_{Fe} die entsprechenden Konstanten für die gleichen

Ansätze mit Zusatz von 0,56 mg Eisen in Form von $FeSO_4$-Lösung und unter K_{Fe}/K_0 die Quotienten analoger Ansätze mit und ohne Eisen. $T = 12^0$.

Tabelle 17.

t	p_H 1,9	p_H 2,3	p_H 2,9	p_H 3,5 (Cl—Ac)	p_H 3,5 (Ac)	p_H 4,1	p_H 5,0	p_H 5,9
				$K.10^3$.				
20′	0,69	1,1	1,6	1,1	0,92	0,69	0,47	0,29
70	0,97	1,4	1,8	1,1	09,3	0,70	0,47	0,28
145	1,15	1,4	1,8	1,2	0,97	0,74	0,50	0,25
				$K_{Fe}.10^3$.				
20	0,89	1,4	2,1	1,7	1,8	1,6	0,92	0,45
70	1,2	2,0	2,2	1,7	1,8	1,6	0,94	0,40
145	1,2	1,8	2,05	1,8	1,8	1,6	0,98	0,42
				K_{Fe}/K_0.				
20	1,3	1,3	1,35	1,55	1,95	2,3	1,95	1,55
70	1,2	1,4	1,3	1,55	1,95	2,3	2,0	1,45
145	1,1	1,2	1,2	1,45	1,85	2,2	1,95	1,65

Wenn man von den störenden Nebeneinflüssen, wie Pufferspezifität, unbestimmte Reaktionsordnung usw. absieht, dann läßt sich aus den Tabellen folgendes erkennen: 1. Die Wirksamkeit des Schwermetalles nimmt mit steigendem p_H bis zu einem Optimum (etwa bei p_H 4—5) zu, um bei weiterer Annäherung an den Neutralpunkt wieder etwas abzunehmen. Während das Ansteigen der Wirksamkeit wohl mit zunehmender Komplexbildung zwischen Eisen und Dioxymaleinsäure zusammenhängt, kommt in dem weiteren Abfall vielleicht die zunehmende Komplexbildungsfähigkeit der ja im großen Überschuß vorhandenen Essigsäure zum Ausdruck, die mit der Dioxymaleinsäure in Konkurrenz um das Eisen tritt. 2. Der „autokatalytische" Reaktionsverlauf der unkatalysierten Versuche, namentlich der stärker sauren, tritt unter dem Einfluß des Eisens zunehmend zurück im Sinne einer Annäherung an die normale monomolekulare Reaktionsform. Entsprechend dem früher (S. 7) gegebenen Erklärungsversuch für das abnorme Ansteigen der Reaktionskurven

könnte diese Wirkung des Eisens in einer Beschleunigung der Einstellung des Keto-Enolgleichgewichts beruhen.

Bei einem Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit im katalysierten und im unkatalysierten Versuch sind demnach die in einem späteren Stadium der Reaktion bestimmten K-Werte (etwa nach 145′) die maßgebenden. Bei p_H 1,9—2,9 ist hiernach Eisen fast wirkungslos.

Nur um zu zeigen, daß der Puffer die Verhältnisse bei Gegenwart von Eisen nicht prinzipiell ändert, geben wir noch die Ergebnisse von 4 Versuchspaaren, entsprechend den Ansätzen p_H 1,9, 2,3, 2,9 und 3,5 der Tab. 2, mit 0,56 mg Eisenzusatz ausgeführt und ohne diesen. Die folgende Zusammenstellung enthält der Kürze wegen nur die Quotienten K_{Fe}/K_0, berechnet für die Zeiten $t = 20$, 40 und 76′. $T = 12^0$.

Tabelle 18.

t	p_H 1,9	p_H 2,3	p_H 2,9	p_H 3,5
20′	1,4	1,05	1,3	2,4
40	1,0	1,05	1,35	1,4
70	1,15	1,1	1,35	1,4

Die Beschleunigungswerte der pufferfreien Ansätze zeigen also annähernd dieselbe Größe und dieselbe p_H-Abhängigkeit wie die der gepufferten Versuche.

d) *Die katalytische Wirksamkeit verschiedener anderer Metalle.*

Im folgenden wurde noch eine Anzahl von Metallen verschiedener Gruppen des periodischen Systems hinsichtlich ihrer Fähigkeit, die Decarboxylierung der Dioxymaleinsäure katalytisch zu beschleunigen, untersucht. Die Metalle Kupfer, Zink, Mangan, Nickel und Kobalt wurden bei wechselnder Acidität geprüft, die Metalle Aluminium, Chrom, drei- und vierwertiges Titan, Platin, Calcium und Magnesium nur einem orientierenden Versuch unterworfen. Die Metalle kamen mit Ausnahme von dreiwertigem Titan, das als Chlorid verwendet wurde, durchwegs in der Form der Sulfate zur Anwendung. Edlere Metalle als Kupfer liefern im allgemeinen keine eindeutigen Ergebnisse, da sie aus ihren Lösungen durch die Dioxymaleinsäure reduziert werden und die feinverteilten Metalle nur geringe, zudem vom Verteilungszustand abhängige

Wirksamkeit besitzen. Auch Kupfer wird in etwas größeren Mengen langsam reduziert, während bei den geringen Mengen (0,65 mg), wie sie in den folgenden Ansätzen angewendet wurden, keine sichtbare Veränderung wahrgenommen werden konnte.

Die Ansätze von verschiedener Acidität enthielten im übrigen stets 25 mg Dioxymaleinsäure auf 10 ccm Gesamtvolum. Ansatz I lief (ohne Puffer) beim Eigen-p_H der freien Säure (1,9), II, III und IV waren mit $^n/_2$-Essigsäure bzw. Essigsäure-Acetat auf p_H 2,9, 4,1 und 5,0 eingestellt. Die Zusätze an Metallsalz betrugen stets 1 ccm $^m/_{100}$.

Die folgende Tab. 19 enthält unter K_0 die Reaktionskonstanten für den metallzusatzfreien Ansatz, berechnet für die Zeiten $t = 20$, 40, 80 und 120′, unter K_{Me} die entsprechenden Konstanten für die metallkatalysierten Versuche. K_{Me}/K_0 ist der Quotient der Mittelwerte für ein bestimmtes p_H. $T = 12^0$.

Tabelle 19.

t	I (p_H 1,9)	II (p_H 2,9)	III (p_H 4,1)	IV (p_H 5,0)
		$K_0 \cdot 10^3$		
20′	0,43	1,10	0,67	0,39
40	0,46	1,09	0,71	0,40
80	0,59	1,14	0,75	0,44
120	0,61	1,14	0,80	0,49
		$K_{Cu} \cdot 10^3$		
20′	2,63	2,85	2,42	1,28
40	2,65	2,68	2,32	1,07
80	2,40	2,36	2,06	0,89
120	2,20	2,18	1,86	0,83
K_{Cu}/K_0	4,8	2,3	3,0	2,4
		$K_{Zn} \cdot 10^3$		
20′	0,91	2,35	2,28	1,37
40	1,02	2,30	1,79	1,28
80	1,10	2,14	1,85	1,17
120	1,13	2,02	1,81	1,10
K_{Zn}/K_0	2,0	2,0	2,6	2,8

Tabelle 19 (Fortsetzung).

t	I (p_H 1,9)	II (p_H 2,9)	III (p_H 4,1)	IV (p_H 5,0)
		$K_{Mn} \cdot 10^3$		
20′	0,59	1,47	1,14	0,70
40	0,59	1,49	1,21	0,70
80	0,68	1,52	1,22	0,72
120	0,68	1,50	1,25	0,77
K_{Mn}/K_0	1,2	1,3	1,6	1,7
		$K_{Ni} \cdot 10^3$		
20′	1,12	3,24	3,04	2,00
40	1,08	2,68	2,65	1,59
80	1,12	2,24	2,26	1,38
120	1,16	2,02	2,11	1,27
K_{Ni}/K_0	2,1	2,3	3,4	3,6
		$K_{Co} \cdot 10^3$		
20′	0,61	2,23	2,37	1,42
40	0,68	2,20	2,21	1,36
80	0,81	2,04	2,08	1,28
120	0,92	1,98	2,02	1,23
K_{Co}/K_0	1,5	1,9	3,0	3,0

Anschließend geben wir noch die Resultate einiger orientierender Versuche mit Pt, Ti^{III} und Ti^{IV}, Cr und Al wieder, die durchwegs bei p_H 5,0 ausgeführt wurden. Calcium und Magnesium erwiesen sich unter diesen Bedingungen als wirkungslos. $T = 12^0$.

Tabelle 20.

$K_{Me} \cdot 10^3$

t	Pt	Ti^{III}	Ti^{IV}	Cr	Al
20′	0,69	0,56	0,65	0,67	1,21
40	0,61	0,50	0,60	0,61	1,02
80	0,63	0,51	0,58	0,62	0,96
120	0,69	0,51	0,58	0,60	0,90
K_{Me}/K_0	1,5	1,2	1,4	1,4	2,4

Aus den Versuchsdaten geht zunächst hervor, daß die Fähigkeit, als Decarboxylierungskatalysator zu wirken, unter den Metallen der verschiedensten Gruppen weit verbreitet ist — ganz im Gegensatz zu der geringen Auswahl an Oxydationskatalysatoren. Dabei scheint zur Entfaltung einer decarboxylatischen Wirkung weder die Wertigkeit des Metalls noch die Möglichkeit eines Wertigkeitswechsels von Wichtigkeit zu sein. Am wirksamsten erweisen sich neben den Metallen der Eisengruppe, bei denen die Beschleunigung fast bis zum Vierfachen der Leer-Reaktion ansteigt, Kupfer, Zink und Aluminium. Kolloide Edelmetalle, wie Platin, zeigen im Vergleich zu den sonstigen katalytischen Wirkungen dieser Gruppe nur mäßige Wirksamkeit. Die p_H-Abhängigkeit der Beschleunigungswirkung ist die normale, nur beim Kupfer zeigen sich Abweichungen von einem kontinuierlichen Ansteigen mit dem p_H, die wohl auf die ebenfalls vom p_H abhängige reduzierende Wirkung der Säure zurückzuführen sind.

Was den Wirkungsmechanismus der Metallkatalyse anbetrifft, so ist man hier auf Vermutungen angewiesen. Wie früher (S. 27) schon angedeutet wurde, läßt das Zurücktreten bzw. Verschwinden des „autokatalytischen" Habitus der Reaktionskurven unter dem Einfluß des katalysierenden Metalls die Annahme zu, daß die Nachlieferung der Ketoform aus dem hauptsächlich vorhandenen Enol in diesem Falle eine erhebliche Beschleunigung erfährt. Andererseits kann man sich vorstellen, daß das an Carboxyl- und Oxygruppe komplex gebundene Metallatom eine Aktivierung des Carboxylwasserstoffs verursacht, die schließlich zum Platzwechsel des aktivierten Atoms und zur Abstoßung der CO_2-Gruppe führt. Formal detailliertere Vorstellungen von diesen Vorgängen hat E. Müller[1]) am Beispiel der Ameisen- und Brenztraubensäure entwickelt, wobei er, auf dem Boden der Oktett-Theorie stehend, die Labilisierung der Wasserstoffatome auf deren vorübergehend einelektronige Bindung zurückführt.

---

[1]) El. Ch. Z. **31**, 46, 143 (1925).

B. Versuche in nichtwäßrigen Lösungen.

1. In Äthylalkohol und Aceton.

Nachdem es im Falle der wäßrigen Lösungen gelungen war, eindeutige Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Dissoziationszustand der Säure herzustellen, erschien es naheliegend, das ganz andersartige Verhalten nichtwäßriger Lösungen vom gleichen Gesichtspunkte aus zu betrachten. Die methodischen Schwierigkeiten erhöhen sich dabei jedoch ganz bedeutend. Die Umsätze pro Zeiteinheit sind außerordentlich viel kleiner und bedingen vielstündige Versuchszeiten, der höhere Dampfdruck der organischen Lösungsmittel beschränkt auf niedere Temperaturen, die Absorptionskoeffizienten für CO_2 sind das Mehrfache von dem des Wassers. Zudem zeigt sich auch hier wieder der schon beim Wasser beobachtete „autokatalytische" Reaktionsverlauf, obwohl wenigstens in allererster Annäherung das Zeitgesetz erster Ordnung erfüllt scheint.

Zur Orientierung über die Verhältnisse geben wir nachstehend eine Zusammenstellung von Versuchsdaten, die an wäßrigen, alkoholischen und acetonischen Lösungen bei 20° gewonnen wurden. Unter C ist die molare Konzentration an wasserfreier Dioxymaleinsäure verzeichnet, K_W, K_{Al} und K_{Ac} sind die Reaktionskonstanten der Ansätze in Wasser, Alkohol und Aceton, bestimmt nach 3, 24 bzw. 50 Stunden für die einzelnen Lösungsmittel (t ist bei der Berechnung stets in Stunden ausgedrückt worden). In den beiden letzten Spalten sind die Werte der Quotienten K_W/K_{Al} und K_{Al}/K_{Ac} angegeben.

Tabelle 21.

C	K_W	K_{Al}	K_{Ac}	K_W / K_{Al}	K_{Al} / K_{Ac}
0,0056	$1{,}2 \times 10^{-1}$	$3{,}0 \times 10^{-3}$	—	40	—
0,0169	$1{,}1 \times 10^{-1}$	$1{,}9 \times 10^{-3}$	—	58	—
0,169	—	$1{,}8 \times 10^{-3}$	$1{,}6 \times 10^{-4}$	—	11
0,338	—	$1{,}3 \times 10^{-3}$	$1{,}4 \times 10^{-4}$	—	9,5

Die Tabelle läßt den enormen Unterschied der Decarboxylierungsgeschwindigkeiten in den einzelnen Lösungsmitteln erkennen. Vergleichsweise geht die Reaktion in Alkohol etwa

50mal, in Aceton 500mal langsamer als in Wasser. Auffallend und wichtig ist der Parallelismus zwischen zunehmender Stabilität der Dioxymaleinsäure und abnehmender dissoziierender Kraft des Lösungsmittels, ausgedrückt durch die Dielektrizitätskonstante.

Zur Ausführung etwas genauerer Bestimmungen ist jedoch die Methodik der Schüttelversuche nicht hinreichend exakt. Da wenigstens annähernd monomolekularer Reaktionsverlauf gegeben war, wurde auf die kinetisch-manometrische Verfolgung der Reaktion verzichtet, und statt dessen das nach bestimmten Zeiten entwickelte Kohlendioxyd titrimetrisch bestimmt.

Als Reaktionsgefäße wurden Erlenmeyerkolben, die mit Tropftrichter, Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehen waren, verwendet. Die Reaktionslösungen wurden während des Versuchs von reinstem Stickstoff durchspült und das freigemachte Kohlendioxyd nach dem Passieren einer Sicherheitsvorlage (zum Auffangen von Alkohol- und Acetondämpfen) in zwei Vorlagen mit titriertem Barytwasser aufgefangen. Kontrollversuche, bei denen eine bekannte Menge Soda mit Eisessig in Acetonlösung zerlegt wurde, ergaben, daß nach etwa einer halben Stunde das gesamte CO_2 bis auf etwa 2 Proc. ausgetrieben war.

Mit Hilfe dieser Methode wurden nun zunächst bei 25° Versuche in Alkohol ausgeführt, die hinsichtlich ihrer Konzentration mit früheren manometrischen Versuchen in Wasser vergleichbar waren. Hierauf wurden — zur Erzielung größeren Umsatzes — bei 35° konzentriertere Alkohol- und Acetonlösungen untersucht, die ebenfalls miteinander verglichen werden konnten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vorher durch Destillation über Kalk bzw. Chlorcalcium gereinigt. Die Größe der Ansätze wurde so bemessen, daß innerhalb nicht zu langer Versuchszeiten noch gut bestimmbare CO_2-Mengen erhalten wurden, die im allgemeinen zwischen 5 und 15 mg lagen.[1])

[1]) Zu berücksichtigen war, ob bei der erheblichen Stärke der Dioxymaleinsäure und den langen Versuchszeiten in den alkoholischen Lösungen nicht in störendem Ausmaß eine Veresterung erfolgt. Nach den Angaben von A. Kailan [Ph. Ch. 89, 641 (1915)] für die in ihrer Stärke der Dioxymaleinsäure ungefähr entsprechende Oxalsäure und Maleinsäure läßt sich abschätzen, daß die innerhalb der Versuchszeit gebildete Estermenge bei den 25°-Versuchen zwischen 0,5 und 1,5 Proc., bei den 35°-Ansätzen in der Nähe von 3 Proc. der eingesetzten Säuremenge liegt, Umsätze, die weit innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Die nachfolgende, mehrteilige Tabelle enthält die Ergebnisse dieser Versuche. C ist die Konzentration der Lösungen in Mol/Liter, m die verwendete Menge Lösung in Kubikzentimeter, t die Versuchsdauer in Stunden, CO_2 die zu dieser Zeit entwickelte Gasmenge in Milligramm; K ist die nach dem Zeitgesetz erster Ordnung hieraus berechnete Reaktionskonstante. Der Vollständigkeit halber werden an erster Stelle noch die Daten der manometrischen Wasserversuche mit angeführt. Die Bedeutung der drei letzten Spalten wird später noch erläutert werden.

Tabelle 22.

C	m	t	mg CO_2	K	α	K_1	$K_{1\,M}$
				Wasser 25°.			
0,0056	10	0,5[b]	0,75	$3{,}1 \times 10^{-1}$	0,81	—	
0,0169	10	0,5	2,0	$2{,}9 \times 10^{-1}$	0,71	—	$[3 \times 10^{-2}]$
[0,0338	10	0,5	3,5	$2{,}4 \times 10^{-1}$	0,60][1]	—	
				Alkohol 25°.			
0,0056	130	33	6,4	$3{,}1 \times 10^{-3}$	$8{,}2 \times 10^{-3}$	$3{,}8 \times 10^{-7}$	
0,0169	100	24	7,9	$2{,}4 \times 10^{-3}$	$5{,}9 \times 10^{-3}$	$5{,}9 \times 10^{-7}$	7×10^{-7}
0,0338	100	19,5	11,3	$2{,}0 \times 10^{-3}$	$5{,}0 \times 10^{-3}$	$8{,}5 \times 10^{-7}$	
				Alkohol 35°.			
0,101	50	4,5	14,8	$7{,}7 \times 10^{-3}$	$2{,}6 \times 10^{-3}$	—	
0,135	30	4,5	12,5	$7{,}9 \times 10^{-3}$	$2{,}3 \times 10^{-3}$	—	$[7 \times 10^{-7}]$
0,169	30	3,0	14,6	$1{,}1 \times 10^{-2}$	$2{,}0 \times 10^{-3}$	—	
				Aceton 35°.			
0,101	100	7	6,0	$9{,}7 \times 10^{-4}$	$3{,}3 \times 10^{-4}$	$10{,}9 \times 10^{-9}$	
0,135	100	6,5	7,2	$9{,}4 \times 10^{-4}$	$2{,}7 \times 10^{-4}$	$9{,}7 \times 10^{-9}$	$9{,}5 \times 10^{-9}$
0,169	100	5	9,7	$1{,}1 \times 10^{-3}$	$2{,}2 \times 10^{-4}$	$8{,}0 \times 10^{-9}$	

Wie man sieht, entsprechen die Verhältnisse der K-Werte in den einzelnen Lösungsmitteln zueinander größenordnungsmäßig gut den früher (Tab. 21) annähernd ermittelten. Der Einfluß der intensiveren Trocknung der organischen Lösungsmittel zeigt sich vor allem in der Erhöhung des Quotienten K_W/K_{Al} auf etwa 100, während der Wert von K_{Al}/K_{Ac} nicht wesentlich geändert wurde. Es erhob sich nun die

[1]) Die Werte dieses wegen Überschreitung der Löslichkeitsgrenze nicht mehr realisierbaren Ansatzes sind aus der Affinitätskonstante rückwärts berechnet.

Frage, ob die viel geringere Zerfallsgeschwindigkeit der Dioxymaleinsäure in den organischen Lösungsmitteln zahlenmäßig mit dem viel kleineren Spaltungsgrad bzw. mit der geringeren Konzentration an primärem Anion in diesen Medien zusammenhängt.

Nach den Untersuchungen besonders von H. Goldschmidt[1]) sind die Dissoziationskonstanten einer ganzen Anzahl organischer Säuren in Äthylalkohol etwa 10^5—10^6mal kleiner als in Wasser. Nimmt man nun an, daß die Reaktionskonstanten in zwei verschiedenen Medien mit gleicher Säurekonzentration den entsprechenden Dissoziationsgraden α proportional sind, dann läßt sich bei Kenntnis der Dissoziationskonstante im einen Medium, z. B. Wasser, die für das zweite Medium berechnen. Die letzten drei Spalten der Tab. 21 enthalten die Ergebnisse dieser Berechnung. Auf die relativ kleinen Änderungen der Dissoziationskonstanten mit der Temperatur ist dabei keine Rücksicht genommen. K_1 ist die Affinitätskonstante, berechnet aus α und C nach der Ostwaldschen Verdünnungsgleichung, K_{1M} der Mittelwert bzw. wahrscheinlichste Wert für K_1. Bei Wasser ist umgekehrt aus K_1 der Dissoziationsgrad für drei verschiedene Verdünnungen berechnet. Das aus den Werten für Alkohol von 25° ermittelte K_1 ist dann weiterhin wieder zur Bestimmung des Dissoziationsgrades in den konzentrierteren Alkohollösungen von 35° verwendet. Aus diesen α-Werten und den entsprechenden Reaktionskonstanten in Alkohol und Aceton wird schließlich α und K_1 für Aceton berechnet. Die Übereinstimmung der K_1-Werte ist scheinbar bei Aceton besser als bei Alkohol, wobei jedoch zu bedenken ist, daß die Konzentration im ersten Falle nur ums $1^2/_3$fache, im letzteren ums 6fache variiert. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß K_1 als Quadrat von α gewonnen wird, ein Fehler von α um 30 Proc., wie er im vorliegenden Falle leicht möglich ist, also bereits eine 100-proc. Abweichung von K_1 bedingt.

Jedenfalls steht die Größenordnung von K_1 in beiden Fällen außer Zweifel und liegt — wenigstens im Falle des Alkohols, wo eine gewisse Kontrolle möglich ist — in befriedigender Nähe der erwarteten.

Daß K_1 etwas höher ausfällt als die Goldschmidtschen Ergebnisse erwarten lassen, liegt wohl an der weniger intensiven Trocknung unseres Alkohols — Goldschmidt verwendet hierzu metallisches Calcium —, da schon die kleinsten Spuren Wasser eine Erhöhung der Dissoziationsgrade bedingen.[2])

---

[1]) Literaturzusammenstellung siehe Walden, Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen 1924, S. 360ff.

[2]) Ph. Ch. **91**, 462 (1916).

Eine gewisse Bestätigung dafür, daß die gefundenen K_1-Werte tatsächlich den Affinitätskonstanten entsprechen, ließ sich, wenigstens für alkoholische Lösungen, durch Leitfähigkeitsmessungen erhalten.

$^m/_{80}$—$^m/_{2560}$-Dioxymaleinsäurelösungen in Alkohol wurden bei 25° auf ihr Leitvermögen untersucht. Der zur Berechnung von α notwendige Wert von μ_∞ ließ sich infolge der minimalen Dissoziation der Säure bei den untersuchten Verdünnungen nicht durch Extrapolation bestimmen. Ebenso ist der von Goldschmidt[1]) eingeschlagene Weg über die Grenzwertsbestimmung der Natriumsalze wegen der zweibasischen Natur der Dioxymaleinsäure nicht gangbar. Nun liegen aber die μ_∞-Werte einer ganzen Anzahl von Goldschmidt[2]) untersuchter einbasischer Säuren innerhalb weniger Prozente um einen Mittelwert von 90.[3]) Mit diesem sicherlich auch hier annähernd zutreffenden Wert wurden daher die Dissoziationsgrade und weiterhin die Affinitätskonstanten berechnet. Die nachfolgende Tabelle enthält Verdünnung V (in Mol/Liter), molekulare Leitfähigkeit μ, α und K_1.

Tabelle 23.

V	μ	$\alpha \cdot 10^3$	$K_1 \cdot 10^7$
80	0,752	0,83	7,0
160	0,968	1,1	7,1
320	1,34	1,5	6,9
640	1,79	2,0	6,2
1280	2,49	2,8	6,0
2560	3,62	4,0	6,3

$\mu_\infty = 90.$

Die Leitfähigkeitsmessungen liefern also K_1-Werte, die mit denen der Decarboxylierungsversuche sehr befriedigend übereinstimmen.

Die analogen Leitfähigkeitsuntersuchungen an Acetonlösungen lassen wegen der Unsicherheit des Grenzwerts der molekularen Leitfähigkeit leider keinen quantitativen Vergleich mit den Daten der Decarboxylierungsversuche mehr zu. Man könnte wohl auf Grund der Walden-

[1]) Ph. Ch. **89**, 129 (1915).

[2]) Ph. Ch. **91**, 46 (1916).

[3]) Darin kommt, ähnlich wie dies auch für wäßrige Lösungen gilt, der weitaus überwiegende Anteil des Wasserstoffions am Gesamtleitvermögen zum Ausdruck.

schen Beziehung[1]) $l.\eta$ = konst. (l Beweglichkeit des Ions, η Viscosität des Lösungsmittels) aus den entsprechenden Beweglichkeitsdaten für Methyl- und Äthylalkohol abschätzen, daß l_{HD}- für Aceton etwa 100, $l_{H^{\cdot}}$ etwa 230, μ_∞ also etwa 330 sein müßte. Aber es ist doch äußerst fraglich, ob die für $H^{\cdot}$ bisher nur an hydroxylhaltigen Lösungsmitteln verifizierte Beziehung auch für Aceton, wo Assoziations- und Solvationseffekte am $H^{\cdot}$ stark zurücktreten, gültig ist und ob nicht der so berechnete $l_{H^{\cdot}}$-Wert wesentlich zu hoch ist. Wir geben daher in der folgenden Tabelle die mit $\mu_\infty = 330$ berechneten α- und K_1-Werte nur mit diesem Vorbehalt wieder. Wegen der hohen spezifischen Widerstände der verdünnten Acetonlösungen, die sich schließlich stark dem Eigenwiderstand des reinen Acetons nähern, mußten etwas konzentriertere Lösungen als bei Alkohol untersucht werden.

Die beiden letzten Spalten enthalten unter α' den aus μ mit $K = 9{,}5.10^{-9}$, also dem Wert der Decarboxylierungsversuche, errechneten Dissoziationsgrad sowie den hieraus ermittelten Grenzwert μ_∞ der molekularen Grenzleitfähigkeit, von dessen Bedeutung später noch die Rede sein wird. $T = 25^0$.

Tabelle 24.

V	μ	$\alpha.10^4$	$K_1.10^9$	$\alpha'.10^4$	μ_∞
10	0,0539	1,6	2,7	3,1	174
20	0,0667	2,0	2,1	4,4	151
40	0,0950	2,9	2,1	6,2	153
80	0,1215	3,7	2,3	8,7	140
160	0,2090	6,3	2,5	12,0	174
320	0,3510	10,7	3,4	17,0	206
		$\mu_\infty = 330$		$\mu_\infty = 170$	

Man erkennt aus der Tabelle, daß α und K_1 der Größenordnung nach mit den Werten der Decarboxylierungsversuche übereinstimmen, daß hingegen die Absolutwerte um rund das Doppelte bzw. Vierfache voneinander differieren. Von den beiden Möglichkeiten dieser Diskrepanz, Ungenauigkeit der Decarboxylierungsversuche oder unrichtige Wahl des μ_∞-Wertes erscheint uns die letztere als die wahrscheinlichere. Man kann umgekehrt sogar versuchen, aus der Affinitätskonstante K_1 der Decarboxylierungsversuche den Wert von μ_∞ und damit auch von $l_{H^{\cdot}}$ für Aceton zu ermitteln, wobei man für μ_∞ einen Mittelwert von 170 und für $l_{H^{\cdot}}$ von etwa 70 erhält. Zur Kritik dieses Wertes ist darauf hinzuweisen, daß die Konstante der Waldenschen Beziehung für die meisten einwertigen Ionen zwischen 0,227 und 0,355 liegt, während

[1]) Vgl. Walden, Elektrochemie usw. 1924, S. 185ff.

Wasserstoff mit dem Werte 0,720 für Methyl- und Äthylalkohol eine isolierte Stellung einnimmt. Mit dem Wert 70 für $l_{H^{\cdot}}$ errechnet sich nun für die Waldensche Konstante in Aceton 0,222, ein Wert, der in wahrscheinlicher Nähe der Zahlen für $Na^{\cdot}$ (0,227) und $Ag^{\cdot}$ (0,273) liegt. Daraus würde sich die durchaus plausible Folgerung ergeben, daß das $H^{\cdot}$[1]) die Sonderstellung, die es in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln einnimmt, in wirklich „indifferenten" Solventien aufgibt.

Bedenkt man, daß die enormen Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser, Alkohol und Aceton sich aus den entsprechenden Dissoziationskonstanten der Dioxymaleinsäure ohne speziellere Annahmen mit guter Annäherung vorausberechnen lassen, dann kann der Beweis für die angenommene Proportionalität von Decarboxylierungsgeschwindigkeit und Konzentration des primären Anions in allen drei Lösungsmitteln als erbracht gelten. Insbesondere scheint eine spezifische Wirkung des Wassers, wie sie früher (vgl. Einleitung S. 2) des öfteren angenommen wurde, nach den vorliegenden Ergebnissen nicht in Betracht zu kommen.

2. Orientierende Versuche in anderen Lösungsmitteln.

Der Vollständigkeit halber wurden noch einige Ansätze in anderen Lösungsmitteln ausgeführt. Prinzipiell neue Ergebnisse wurden dabei nicht erhalten, jedoch ergaben sich bisweilen sekundäre Störungen von seiten des Lösungsmittels, die die Eindeutigkeit der Ergebnisse trübten, so daß ein näheres Eingehen auf diese Fälle sich erübrigt.

Für Lösungen der Dioxymaleinsäure in *Methylalkohol* war auf Grund der Dielektrizitätskonstante (D = 33) ein Verhalten zu erwarten, das zwischen demjenigen wäßriger (D = 81) und äthylalkoholischer (D = 27) Lösungen, jedoch näher dem der letzteren lag. Diese Annahme wurde bestätigt durch das Ergebnis zweier bei 20° mit 0,169- bzw. 0,338 m-Dioxymaleinsäurelösungen in absolutem Methylalkohol ausgeführter Schüttelversuche. Leider störte auch bei diesen Versuchen der in den ersten Stunden sehr stark

[1]) Wohl auch das OH'.

ausgeprägte autokatalytische Reaktionsverlauf. Nach dessen allmählichem Übergang in einen annähernd linearen ließ sich für den verdünnteren der beiden Ansätze eine Reaktionskonstante von $2{,}3.10^{-3}$ (für $t = 9{,}5$ Stunden), für den konzentrierteren eine solche von $2{,}2.10^{-3}$ (für $t = 6$ Stunden) ermitteln. Wie ein Vergleich mit Tab. 21 zeigt, passen sich diese Werte gut im erwarteten Sinne in die dort gegebene Zusammenstellung ein. Auch die Affinitätskonstante der Dioxymaleinsäure in Methylalkohol ergab sich um nur eine Zehnerpotenz größer als in Äthylalkohol, was mit den Befunden H. Goldschmidts[1]) an einer ganzen Anzahl untersuchter Säuren übereinstimmt. Für $^{m}/_{5}$ — $^{m}/_{320}$-Lösungen ergab sich bei 20° und mit einem Grenzwert μ_∞ von 180 (vgl. S. 36) eine Dissoziationskonstante von $5{,}3 \pm 0{,}2.10^{-6}$. Auf die Herstellung exakterer Beziehungen zwischen Dissoziationsgrad und Reaktionsgeschwindigkeit wurde in Anbetracht der offenbar vorliegenden vollständigen Analogie mit den bisher untersuchten Fällen verzichtet.

Einwandfreie Verhältnisse wurden noch bei der Untersuchung von *Acetonitril* als Lösungsmittel erhalten, das infolge seiner relativ hohen Dielektrizitätskonstante (39) von Interesse war.

Die CO_2-Abspaltung aus 0,0169 m-Lösungen von Dioxymaleinsäure in Acetonitril wurde bei 20° im Schüttelversuch manometrisch bestimmt. Für die Reaktionskonstanten erster Ordnung ergaben sich nach den Zeiten $t = 1{,}5$, 4,5 und 8,5 Stunden die Werte $1{,}05.10^{-2}$, $1{,}1.10^{-2}$ und $1{,}25.10^{-2}$. Im Stickstoff-Durchströmungsversuch wurden aus 35 mg Dioxymaleinsäure, gelöst in 14 ccm Acetonitril, nach 25 Stunden 5,8 mg CO_2 entbunden ($T = 20°$), woraus sich für K ein Wert von $1{,}35.10^{-2}$ berechnet.

Vergleicht man diese K-Werte mit denen der Tab. 21 für verschiedene andere Lösungsmittel, dann sieht man, daß das Acetonitril hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Wasser und Alkohol mit einem etwa 10mal kleineren K-Wert, als er den wäßrigen Lösungen zukommt, einzureihen ist.

Instruktiv ist auch die Gegenüberstellung von Reaktionsgeschwindigkeit und Dielektrizitätskonstante, die ja ein Maß

[1]) Ph. Ch. **112**, 434 (1924).

für die dissoziierende Kraft eines Lösungsmittels darstellt, wenn auch für Säuren bisher noch keine quantitativen Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden konnten. Tab. 25 enthält für $T = 20^0$ und 0,0169 m-Säurekonzentration die bisher ermittelten bzw. für diese Konzentration näherungsweise umgerechneten Reaktionskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln (K), ferner den negativen Logarithmus dieser Zahlen, die Dielektrizitätskonstanten D der Lösungsmittel und schließlich die Produkte $-\log K.D$.

Tabelle 25.

Lösungsmittel	K	$-\log K$	D	$-\log K \cdot D$
Wasser	$1{,}1 \times 10^{-1}$	0,95	81	77
Acetonitril	$1{,}2 \times 10^{-2}$	1,92	39	75
Methylalkohol . . .	etwa $3{,}5 \times 10^{-3}$	2,45	33	81
Äthylalkohol	$1{,}9 \times 10^{-3}$	2,72	27	74
Aceton	etwa 3×10^{-4}	3,52	21	74

Nach dieser Zusammenstellung besteht also nicht nur ein qualitativer Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Dissoziationsgrad und Dielektrizitätskonstante, ihrer Beziehung zueinander läßt sich sogar eine, wenn auch zunächst nur empirische quantitative Fassung geben, wonach der Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante bei konstanter Temperatur der Dielektrizitätskonstante umgekehrt proportional ist. Das bedeutet aber bei gleicher Konzentration auch umgekehrte Proportionalität zwischen dem negativen Logarithmus von α und D.[1]) Ob diese Beziehung Ausdruck einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit ist, soll einer späteren Untersuchung vorbehalten sein.

Formamid mit seiner außerordentlich hohen Dielektrizitätskonstante von etwa 94, lieferte leider keine eindeutigen Resultate. Infolge seiner

[1]) Es ist in diesem Zusammenhang vielleicht von Interesse, daß die neuere Theorie der starken Elektrolyte die gleiche Abhängigkeit zwischen α bzw. dem Aktivitätskoeffizienten und D fordert und daß diese Theorie an Lösungen von $N(C_2H_5)_4J$ in den verschiedensten Lösungsmitteln eine gute Bestätigung gefunden hat [Ph. Ch. 98, 211 (1921)].

Viscosität und der fast völligen Unlöslichkeit der Dioxymaleinsäure in diesem Medium mußte im heterogenen System, mit Stickstoff-Durchströmung, gearbeitet werden. Es wurden zwar zu Beginn des Versuchs größere Mengen CO_2 entwickelt, allein die Gasentwicklung hörte bald auf.[1]) Die Prüfung des Bodenkörpers am Ende des Versuchs zeigte, daß er seine saure Reaktion fast völlig verloren hatte, was vielleicht auf eine „Umamidierung" zurückzuführen ist.

Ähnliche Störungen zeigten sich bei der Verwendung von *Essigester* als Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstante 9). Es erfolgt hier offenbar Umesterung, da nach einiger Zeit Essigsäure mit dem Stickstoffstrom in die Vorlagen übergeht und die minimalen entstandenen $BaCO_3$-Mengen teilweise wieder auflöst.

Bei der Prüfung von *Pyridin* als Lösungsmittel zeigte sich, daß eine 0,002 m-Pyridinlösung der Säure bei 12° etwa 5,6mal rascher zerfällt als eine gleich konzentrierte wäßrige Lösung, während man auf Grund der kleinen Dielektrizitätskonstante von 12 einen noch wesentlich langsameren Zerfall als in Acetonlösung erwarten sollte. Allein das Pyridin verhält sich in diesem Falle nicht als ein indifferentes Lösungsmittel; es handelt sich vielmehr um einen spezifischen Einfluß seiner basischen Natur, der auch bei anderen noch schwächer basischen Lösungsmitteln, wie Anilin usw., beobachtet wurde und sich sogar auf die verdünnt wäßrigen Lösungen dieser Stoffe erstreckt. Wegen der allgemeinen Verbreitung dieser auch bei anderen Säuren beobachteten Wirkung[2]) soll daher in einem besonderen Kapitel noch näher darauf eingegangen werden.

C. Die beschleunigende Wirkung schwacher Basen.

1. Wäßrige Lösungen.

Es sei einleitend bereits darauf hingewiesen, daß die außerordentlich ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse der Dioxymaleinsäure und ihrer Salze mit schwachen Basen sowie die komplizierten Vorgänge der Dissoziation und Solvolyse bei zweibasischen Säuren eine befriedigende Erklärung aller beobachteten Erscheinungen nicht zugelassen haben. Die

[1]) So waren nach 2,5 Stunden aus 150 mg in 10 ccm Formamid suspendierter Dioxymaleinsäure bei 20° rund 3,6 ccm CO_2 entwickelt, eine Menge, die sich bei längerer Versuchsdauer nicht weiter vermehrte. Nahezu die gleiche Menge CO_2, nämlich 3,8 ccm, wurden aus einer entsprechenden wäßrigen Suspension unter sonst gleichen Bedingungen erhalten, allerdings in sehr ausgeprägt autokatalytischer Reaktion.

[2]) Vgl. z. B. G. Bredig, B. **41**, 740 (1908); El. Ch. Z. **24**, 285 (1918); E. O. Wiig, J. ph. Chem. **32**, 961 (1928).

Verhältnisse sollen demnächst an dem einfacheren Fall einer einbasischen Säure nochmals genauer untersucht werden.

Um zunächst ein Bild vom Ausmaß der beobachteten Beschleunigungen zu geben, seien in der folgenden Tabelle die Ergebnisse einiger Versuche, bei denen eine $^m/_{60}$-, mit $^m/_2$-Acetatpuffer auf p_H 5 gebrachte Dioxymaleinsäurelösung mit einer der Dioxymaleinsäure äquivalenten Basenmenge[1]) versetzt wurde. *m*- und *p*-Nitranilin sind unter diesen Bedingungen allerdings nicht mehr vollständig gelöst. Da der Reaktionsverlauf sehr befriedigend monomolekular war, so begnügen wir uns im folgenden mit der Angabe der mittleren Reaktionskonstante K für den Zeitraum $t = 15'$—$180'$. Unter K_A ist ferner die Affinitätskonstante der Base verzeichnet. T war 12^0.

Tabelle 26.

Basen-Zusatz	$K \cdot 10^4$	K_A
—	6,0	—
Äthylendiamin	23,5	1. Stufe: $4{,}4 \times 10^{-4}$ 2. Stufe: 6×10^{-7}
Glykokoll	8,0	$1{,}5 \times 10^{-10}$
Anilin	27,0	$4{,}6 \times 10^{-10}$
p-Nitranilin	8,1	$1{,}0 \times 10^{-12}$
m-Nitranilin	11,6	$3{,}2 \times 10^{-12}$

Ammoniak, Harnstoff und Pyridin erwiesen sich als wirkungslos. Der Umsatz erreicht bei Zusatz von Äthylendiamin und Anilin ungefähr das Vierfache desjenigen im Leerversuch, die Beschleunigung durch m-Nitranilin, die hier nur etwa 100 Proz. beträgt, übertrifft bei homogener Lösung der Base unter etwas geänderten Bedingungen sogar noch diejenige des Anilins (vgl. später S. 44). Bemerkenswert ist noch die an sich geringe, beschleunigende Wirkung des Glykokollzusatzes, weil sie die Erklärung für die zu Beginn der Untersuchungen bereits beobachtete Pufferspezifität (S. 4) bietet.

Irgendwelche Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Basenstärke scheinen nicht vorhanden zu sein.

[1]) Unter äquivalent, halbäquivalent usw. wird im folgenden stets die zur Bildung des sekundären bzw. primären usw. Salzes notwendige Basenmenge verstanden.

Bei den wirksamen Basen handelt es sich durchwegs um solche mit sehr kleinen Affinitätskonstanten, mit alleiniger Ausnahme des Äthylendiamins, bei dem aber wahrscheinlich auch nur die geringe zweitstufige Dissoziation für die Wirkung maßgebend ist. Das Verhalten von Harnstoff und Pyridin zeigt jedoch, daß keineswegs alle schwachen Basen wirksam sind. Es scheint vielmehr noch ein ganz erheblicher konstitutiver Einfluß hinzuzukommen, der sich besonders deutlich bei den Versuchen der folgenden Tabelle zeigt, bei denen eine $^{m}/_{60}$-Dioxymaleinsäurelösung, mit Acetat auf p_H 4,1 gepuffert, mit der halbäquivalenten Menge Anilin, Äthylanilin und Dimethylanilin versetzt worden war. $T = 12^0$.

Tabelle 27.

Base	$K \cdot 10^{-4}$	K_A
—	8,9	—
Anilin	34,7	$3{,}5 \times 10^{-10}$
Äthylanilin . .	11,0	$4{,}2 \times 10^{-10}$
Dimethylanilin	9,6	$2{,}4 \times 10^{-10}$

Bei gleicher Basenstärke nimmt die Wirksamkeit beim Übergang vom primären Amin zum sekundären und tertiären ganz rapid ab. Diesem Schema entspricht auch die Wirkungslosigkeit des Pyridins als tertiärer Base.

Da der Einfluß des Pufferzusatzes auf die zwischen Amin und Dioxymaleinsäure zweifellos teilweise eintretende Salzbildung nur schwer kontrollierbar ist und zudem der beschleunigende Effekt wirksamer Basen wie Anilin den Einfluß von p_H-Änderungen bedeutend übertrifft, so wurden die folgenden Versuche, bei denen auch auf Homogenität der Lösungen geachtet wurde, ohne Pufferzusatz unter kolorimetrischer p_H-Kontrolle ausgeführt.

Zunächst wurde die Wirkung der verschiedenen Aniline auf ungepufferte Säurelösungen untersucht.

Der erste Teil der folgenden Tabelle bezieht sich auf $^{m}/_{120}$-Dioxymaleinsäurelösungen, die mit der halbäquivalenten Menge Anilin, Äthylanilin und Dimethylanilin versetzt wurden, der zweite auf $^{m}/_{300}$-Dioxy-

maleinsäurelösungen[1]), welche die dritteläquivalente Menge Anilin, *p*- und *m*-Nitranilin[1]) zugesetzt erhielten. Die letzte Rubrik enthält das Verhältnis K/K_0 der Reaktionskonstante im Versuch mit und ohne Basenzusatz. $T = 12^0$.

Tabelle 28.

Base	p_H	$K \cdot 10^4$	K/K_0
—	2,0	7,4	—
Anilin . . . . ($^1/_2$ Äquiv.)	2,9	19,7	2,7
Äthylanilin . . ($^1/_2$ „)	2,9	9,1	1,2
Dimethylanilin ($^1/_2$ „)	2,9	8,0	1,1
—	2,3	7,8	—
Anilin . . . . ($^1/_3$ Äquiv.)	2,6	17,5	2,3
p-Nitranilin . . ($^1/_3$ „)	2,4	13,0	1,7
m-Nitranilin . ($^1/_3$ „)	2,4	20,2	2,6

Wie man sieht, ändert sich das allgemeine Bild bei den an der Aminogruppe substituierten Anilinen durch den Wegfall der Pufferung nur unerheblich. In der zweiten Gruppe ist vor allem die auffallend hohe, die des Anilins sogar noch übertreffende Wirksamkeit des äußerst schwach basischen m-Nitranilins bemerkenswert, die im Vergleich mit der wesentlich geringeren des *p*-Nitranilins den erheblichen Einfluß der Substituentenstellung zeigt.

Was die colorimetrisch annähernd ermittelte Acidität der Lösungen anbetrifft, so entspricht das bei Zusatz des halben Äquivalents der Anilinhomologen resultierende p_H von 2,9 ungefähr demjenigen einer primären Alkalidioxymaleinatlösung gleicher Konzentration, was die auch rechnerisch auf Grund der bekannten Hydrolysengleichung[2]) zu erwartende Geringfügigkeit der hydrolytischen Spaltung des sauren Anilinsalzes bestätigt. Hingegen lassen die Werte der Nitranilinansätze, die zwischen denen des Anilinsalzes und der freien Säure liegen, erkennen, daß die Hydrolyse in diesem Falle erheblich — nach einer Überschlagsrechnung in der Nähe von 30 Proc. — ist.

[1]) Entsprechend der geringeren Löslichkeit der Nitranilinsalze bzw. der freien Nitraniline.

[2]) $\frac{x}{(1-x)\,\alpha} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_S \cdot K_B}}$, worin x den Hydrolysegrad, α den Dissoziationsgrad des Salzes, K_{H_2O}, K_S und K_B die Dissoziationskonstanten von H_2O, Säure und Base bedeuten.

Es war nun von Interesse, die Abhängigkeit der Beschleunigungswirkung von der zugesetzten Basenmenge zu untersuchen.

Hierzu wurden $^{m}/_{120}$-Dioxymaleinsäurelösungen mit $^{1}/_{4}$, $^{1}/_{2}$, $^{3}/_{4}$ und $^{1}/_{1}$ der äquivalenten Anilinmenge in wäßriger Lösung und schließlich noch mit Anilin als Bodenkörper versetzt. $T = 12^{0}$. In den anilinreicheren Ansätzen trat dabei nach einiger Zeit (etwa 15′) ein weißer mikrokrystalliner Niederschlag auf, den wir anfangs für ein schwerlösliches Anilinsalz hielten. Seine Leichtlöslichkeit im Alkohol, die Reaktion mit Nitrophenylhydrazin nach der Aufspaltung mit HCl sowie das Ausbleiben der $FeCl_3$-Reaktion in alkalischer Lösung bewiesen jedoch, daß es sich nicht um ein Salz, sondern um eine Schiffsche Base aus Anilin und dem bei der Decarboxylierung gebildeten Glykolaldehyd handelte. Da die in unseren Versuchen gebildete Glykolaldehydmenge im Vergleich zur Gesamtmenge der eingesetzten Dioxymaleinsäure nicht groß war[1]), so dürfte der durch Anilinentzug aus der Lösung entstandene Fehler auch nicht so erheblich sein, daß er eine Verschleierung der wahren Beziehungen zwischen Basenzusatz und Reaktionsgeschwindigkeit hätte verursachen können.

Tabelle 29.

Anilin-Zusatz	p_H	$K \cdot 10^4$
—	2,0	7,0
$^{1}/_{4}$ Äquiv.	2,1	23,0
$^{1}/_{2}$ „	2,9	23,5
$^{3}/_{4}$ „	3,2	16,0
$^{1}/_{1}$ „	3,8	10,7
etwa 20 „ (gesätt. Lsg.)	etwa 7	3,6

Man ersieht aus der Tabelle, daß bereits relativ geringe Aminmengen ($^{1}/_{4}$—$^{1}/_{2}$ Äquivalent der vorhandenen Säure) zur Auslösung des optimalen Effekts genügen. Geringe Steigerung des Zusatzes bis auf $^{1}/_{1}$ Äquivalent reduziert die Wirkung auf 50 Proz. der optimalen und in gesättigter Anilinlösung sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit sogar auf die Hälfte des nicht katalysierten Versuchs. Der p_H-Wert 3,8 für die vollständig mit Anilin „neutralisierte“ Dioxymaleinsäure zeigt die erhebliche Hydrolyse des sekundären Salzes, die sich zu

[1]) $^{1}/_{20}$—$^{1}/_{8}$ pro Stunde.

etwa 20 Proz. für die zweite Dissoziationsstufe berechnet (nach Formel S. 44).

Ganz ähnliche Resultate wurden in einer zweiten Versuchsreihe erhalten, in der $^{m}/_{180}$-Dioxymaleinsäurelösung bei 20° wieder mit den gleichen Anteilen Anilin wie in den Ansätzen der Tab. 29 versetzt wurde. Die Reaktionskonstanten für die Ansätze mit den Anilinzusätzen 0, $^{1}/_{4}$, $^{1}/_{2}$ und $^{1}/_{1}$ Äquivalent waren in diesem Falle 2,7, 5,3, 5,5, 4,5 und $3{,}0.10^{-3}$.

Ferner schließt sich auch das *p-Aminophenol* in seinem Verhalten dem Anilin an. Für $^{m}/_{60}$-Dioxymaleinsäure mit einem Zusatz von 0, $^{1}/_{4}$, $^{1}/_{2}$ und $^{1}/_{1}$ Äquivalent der Base ergaben sich bei 12° die Reaktionskonstanten 7,5, 16,0, 24,5 und $6{,}2.10^{-4}$, wobei allerdings der letzte Wert wohl etwas zu tief ist, da sich das gebildete Salz teilweise ausscheidet.

In allen untersuchten Fällen wird also ein schwach ausgeprägtes Optimum in der Nähe des dem primären Salz entsprechenden Verhältnisses Säure/Base gefunden. Welche der möglichen Beziehungsformen zwischen Säure und Amin man nach diesen Ergebnissen für die starke Reaktionsbeschleunigung verantwortlich zu machen hat, ist schwer zu entscheiden. Ausscheiden dürfte hierfür wohl das sekundäre, ganz oder teilweise dissoziierte Aminsalz. Eher könnte das primäre Aminsalz in Betracht kommen, dessen unbesetzte Carboxylgruppe im wesentlichen noch nicht ionisiert ist. Denn bewirkt man diese Ionisation durch Zugabe eines weiteren halben Äquivalentes an LiOH, so sinkt die Decarboxylierungsgeschwindigkeit sogar noch unter den Wert des gewöhnlichen, primären Li-Dioxymaleinats. Die Auffassung, daß das undissoziierte, primäre Aminsalz, das allerdings in wäßriger Lösung nur in sehr kleiner Konzentration vorkommen kann und dementsprechend mit enormer spezifischer Reaktionsfähigkeit ausgestattet sein müßte, für den gesteigerten Umsatz verantwortlich wäre, ist an sich nicht unwahrscheinlich und findet eine gewisse Stütze in den folgenden Beobachtungen an nichtwäßrigen Solventien.

2. Nichtwäßrige Lösungen.

Bei der Untersuchung der Aminwirkung in Alkohol und Aceton zeigte sich das bemerkenswerte Ergebnis, daß die

Beschleunigung in diesen Lösungsmitteln erheblich größer ist als in wäßriger Lösung. Leider ist es nicht möglich, wäßrige und nichtwäßrige Lösungen unter denselben Konzentrationsbedingungen zu untersuchen. So löst sich beispielsweise das Anilinsalz der Dioxymaleinsäure relativ gut in Wasser, aber kaum in Alkohol und Aceton, während bei Nitranilinzusatz die Verhältnisse umgekehrt liegen. Dieses unterschiedliche Verhalten geht im wesentlichen darauf zurück, daß die Anilinsalze relativ wenig solvolytisch gespalten werden, während dies bei den Nitranilinsalzen infolge der äußerst schwach basischen Natur des Nitranilins selbst sehr weitgehend der Fall ist, so daß in diesem letzteren Falle weniger die Salzlöslichkeit als die Löslichkeit der beiden Komponenten für die Gesamtlöslichkeit bestimmend ist.

Zum Überblick geben wir nachstehend einige Ergebnisse mit Lösungen wieder, die, bei wechselnder Konzentration und Temperatur, stets eine dem sekundären *p*-Nitranilinsalz der Dioxymaleinsäure entsprechende Zusammensetzung hatten. Es handelte sich dabei um Versuche mit Stickstoffdurchströmung, bei denen die Kohlensäure nach bestimmten Zeiten titrimetrisch bestimmt wurde.

Die folgende Tabelle enthält außer der Angabe des Lösungsmittels, der Salzkonzentration (m), der Versuchstemperatur (T) und der Versuchsdauer (t) die für t (in Stunden) ermittelte Reaktionskonstante, sowie die Beschleunigung gegenüber dem nitranilinfreien Ansatz, ausgedrückt in Form des Quotienten K/K_0.

Tabelle 30.

Lösung	m	T	t	K	K/K_0
Wasser	0,001	12°	3	$6{,}15 \times 10^{-2}$ ($K_0 = 5{,}85 \times 10^{-3}$)	1,05
Alkohol	0,1	25°	4	$7{,}15 \times 10^{-3}$ ($K_0 = 2{,}25 \times 10^{-3}$)	3,2
Alkohol	0,1	35°	2,5	$21{,}0 \times 10^{-3}$ ($K_0 = 6{,}05 \times 10^{-3}$)	3,45
Aceton	0,1	35°	3	$32{,}0 \times 10^{-3}$ ($K_0 = 1{,}05 \times 10^{-3}$)	30,5

Während man also mit dem sekundären Nitranilinsalz in wäßriger Lösung bei der durch die Löslichkeitsverhältnisse vorgeschriebenen niederen Konzentration kaum eine Beschleunigung gegenüber dem Kontrollversuch ohne Nitranilin bemerkt, beobachtet man bei der 10fach konzentrierteren alkoholischen Lösung eine erhebliche, bei der gleich konzentrierten Acetonlösung eine ganz außerordentliche Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, die sich in der Größenordnung bereits derjenigen wäßriger Säurelösungen nähert.

Es erhob sich nun die Frage, ob und welche Unterschiede im Dissoziationszustand wäßriger und nichtwäßriger Lösungen für dieses verschiedene Verhalten verantwortlich zu machen sind. Was die untersuchte wäßrige Lösung anbetrifft, so läßt sich auf Grund der erweiterten Hydrolysenformel[1]) in erster Annäherung ermitteln, daß die zweite Dissoziationsstufe der Hydrolyse zu etwa $^4/_5$, die erste zu etwa $^1/_5$ unterliegt.

Zur Charakterisierung der nichtwäßrigen Lösungen wurden zunächst noch zwei Versuchsreihen ausgeführt, in deren erster bei konstanter 0,067 m-Dioxymaleinsäurekonzentration die Menge des Basenzusatzes von der $^1/_4$—$1^1/_2$ äquivalenten Konzentration variiert wurde, während sich in der zweiten die Konzentration des sekundären *p*-Nitranilinsalzes von 0,033 m. bis 0,1 m. änderte. Sämtliche Versuche wurden als Schüttelversuche bei 20° ausgeführt, die Versuchsdauer war im allgemeinen 25 Stunden, die angegebenen Reaktionskonstanten sind Mittelwerte der zu verschiedenen Zeiten erfolgten Bestimmungen. Tab. 31a bezieht sich auf die erste, Tab. 31b auf die zweite der genannten Versuchsreihen.

Tabelle 31a.

Nitranilin-Zusatz	$K_{\text{Alkohol}} \cdot 10^3$	$K_{\text{Aceton}} \cdot 10^3$
—	1,8	0,34
$^1/_4$ Äquiv.	2,5	2,2
$^1/_2$ „	3,4	2,6
1 „	4,1	3,1
$1^1/_2$ „	4,8	3,7

[1]) $\frac{\sqrt{(a-y)(b-y)}}{\alpha\, y} = \sqrt{\frac{N_{H_2O}}{N_B \cdot N_S}}$, worin a und b die Totalkonzentration der Säure und der Base, y die Konzentration des entstandenen Salzes, α dessen Dissoziationsgrad bedeutet.

Tabelle 31b.

Nitranilin-Dioxymaleinat	$K_{\text{Alkohol}} \cdot 10^3$	$K_{\text{Aceton}} \cdot 10^3$
0,033	2,4	3,1
0,066	3,6	3,0
0,10	4,6	3,9

Der Parallelismus im Verhalten der Alkohol- und Acetonlösungen ist in beiden Versuchsreihen unverkennbar. Man bemerkt, daß es im Gegensatz zu früheren Beobachtungen an wäßrigen Anilin-Dioxymaleinsäurelösungen kein Optimum des Nitranilinzusatzes gibt. Vielmehr steigt dessen Wirkung dauernd an, wenngleich das erste Vierteläquivalent prozentisch weitaus den größten Effekt bedingt. Ebenso zeigt sich bei einer Konzentrationszunahme des sekundären Nitranilinsalzes ein beträchtliches Ansteigen der Reaktionskonstanten.

Es liegt nahe, beide Erscheinungen auf die gleiche Ursache zurückzuführen, nämlich auf die Zurückdrängung des elektrolytischen und vor allem der solvolytischen Dissoziation im Sinne einer Konzentrationserhöhung eines undissoziierten, besonders zerfallsbereiten Salzes.

Um einen gewissen Einblick in die komplizierten Dissoziationsverhältnisse derartiger nichtwäßriger Lösungen zu gewinnen, wurden einige orientierende Leitfähigkeitsmessungen angestellt.

Zunächst wurde die Leitfähigkeit des sekundären Lithium-, Anilin- und *p*-Nitranilinsalzes der Dioxymaleinsäure sowie diejenige der Säure selbst in $m/_{400}$-alkoholischer Lösung bei 20° gemessen. Folgende Werte der molekularen Leitfähigkeit (μ_v) wurden gefunden:

Li-Salz	Anilin-Salz	*p*-Nitranilinsalz	Freie Säure
$\mu_{400} = 21{,}4$	15,8	2,2	2,1

Nun gibt es leider in der Literatur kaum Angaben über die Dissoziation ternärer Elektrolyte in nichtwäßrigen Medien. Immerhin lassen sich die Dissoziationsverhältnisse annähernd abschätzen. H. Goldschmidt[1]) hat für die Natrium- und Piperidinsalze einer ganzen Anzahl einbasischer organischer Säuren eine Grenzleitfähigkeit von etwa 45

[1]) Ph. Ch. **91**, 46 (1916); **99**, 116 (1921).

bis 50 (bei 25°) und für den Dissoziationsgrad in $^{m}/_{400}$-alkoholischer Lösung mit geringer Streuung Werte von etwa 60 Proc. gefunden. Danach erscheint es sehr wahrscheinlich, daß bei dem sekundären Li-Salz der Dioxymaleinsäure die elektrolytische Dissoziation der zweiten Stufe wohl noch nicht in sehr erheblichem Umfang eingesetzt hat, während die der ersten Stufe mit einem wahrscheinlichen Grenzwert μ_∞ von etwa 40 (für binäre Dissoziation und 20°) den von Goldschmidt stets gefundenen Betrag sehr annähernd erreichen würde.

Verwickelter liegen die Verhältnisse bei der Anilinsalzlösung, vor allem durch das Auftreten solvolytischer Erscheinungen, deren Umfang in qualitativer Beziehung durch das Analogon der bereits wiederholt gegebenen Beziehung (S. 44 und 48) beherrscht wird.[1]) Nun können wir allerdings die zweite Dissoziationskonstante der Dioxymaleinsäure in Alkohol infolge ihrer Kleinheit nicht bestimmen. Einen gewissen Anhaltspunkt erhält man jedoch hinsichtlich des Solvolysegrades durch die Beobachtungen Goldschmidts[2]) an den Anilinsalzen der *m*- und *p*-Nitrobenzoesäure und der Ameisensäure, die in Wasser alle eine ungefähr der sekundären Dissoziation der Dioxymaleinsäure entsprechende Affinitätskonstante zeigen.[3]) Ihre Anilinsalze sind in Alkohol praktisch vollständig (zu etwa 98 Proc.) in die Komponenten aufgespalten. Wohl ähnliche Verhältnisse dürften bei der zweiten Dissoziationsstufe der Dioxymaleinsäure vorliegen. Die Solvolyse der ersten Stufe wurde mit Hilfe der entsprechend modifizierten Gleichung S. 48 (mit $a = 1$ und $b = 2$ entsprechend der vollständigen Spaltung der zweiten Stufe und $\alpha = 0{,}6$ entsprechend der Dissoziation des Li-Salzes) näherungsweise ermittelt. Für die Salzkonzentration y ergab sich der Wert 0,7, während sich aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten von Anilin- und Li-Salz (15,8/21,4) bei Annahme unveränderten Dissoziationsgrades und annähernd gleicher Grenzleitfähigkeit 0,74 berechnen würde. Der Solvolysegrad der ersten Stufe beträgt also rund 30 Proc.[4]) Summarisch läßt sich hiernach mit einiger Wahrscheinlichkeit sagen, daß das sekundäre Anilinsalz der Dioxymaleinsäure zu etwa $^{2}/_{3}$ solvolytisch gespalten ist, während der Rest zu etwa gleichen Teilen aus dissoziiertem und undissoziiertem Salz besteht.

---

[1]) Besonders einfach wird der Ausdruck dann, wenn der Quotient $\frac{K_{\text{Alkohol}}}{K_B}$ durch die „Säuredissoziationskonstante" $\frac{[C_6H_5NH_2].[H^{\cdot}]}{[C_6H_5NH_3^{\cdot}]}$ des Anilins, $K_{B'}$ ($= 2.10^{-6}$) ersetzt wird.

[2]) Ph. Ch. 99, 116 (1921).

[3]) $2—4.10^{-4}$, in Alkohol $6{,}7—7{,}5.10^{-10}$.

[4]) Überschuß von Anilin drängt die Solvolyse im erwarteten Sinne zurück. Es wurden mit $^{1}/_{2}$, $^{1}/_{1}$ und $1^{1}/_{2}$ Äquivalenten überschüssigen Anilins die Leitfähigkeiten $\mu_{400} = 16{,}2$, 16,7 und 17,3 gemessen.

Der große Sprung in der Leitfähigkeit beim Übergang von Anilinzum *p*-Nitranilinsalz, dessen Leitfähigkeit innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist derjenigen der freien Säure, erklärt sich zwanglos durch die noch erheblich größere solvolytische Spaltung des Nitranilinsalzes. Eine annähernd exakte Berechnung der Alkoholyse ist nicht möglich, da die Dissoziationskonstante des Nitranilins in Alkohol nicht bekannt ist. Nun hat aber H. Goldschmidt für eine ganze Anzahl von Monohalogenanilinen, die hinsichtlich ihrer Basenstärke in Wasser wie z. B. das o-Cl- und Br-Anilin den Nitranilinen nahezu entsprechen, festgestellt, daß das Verhältnis ihrer Säuredissoziationskonstanten in Wasser und Alkohol stets in der Nähe von 5 liegt.[1]) Mit dem in analoger Weise für das *p*-Nitranilin geschätzten Wert $K_{B'} = 5.10^{-4}$ kann man aus der Gleichung S. 50 (wobei α wegen der Kleinheit der vorhandenen Salzmenge = 1 gesetzt werden kann) das Ausmaß der alkoholytischen Spaltung näherungsweise ermitteln. Es ergibt sich so für die vorhandene Salzmenge y der Wert 0,04, d. h. bereits die erste Dissoziationsstufe unterliegt zu rund 96 Proc. der Solvolyse bei selbstverständlich vollständiger Aufspaltung der sekundären Dissoziationsstufe. Die geringe noch verbleibende Salzmenge dürfte überwiegend (zu etwa 80 Proc.) ionisiert sein.

Auch mit wesentlich konzentrierteren Säure- und Salzlösungen wurden ganz ähnliche Ergebnisse erhalten. Wir geben der Vollständigkeit halber die Leitfähigkeitswerte (μ_v) 0,067 m-Lösungen von Dioxymaleinsäure ohne und mit variierendem Zusatz von *p*-Nitranilin wieder. $T = 20^0$.

Tabelle 32.

v	ohne Nitranilin	$^1/_2$ Äq. Nitr.	1 Äq. Nitr.	2 Äq. Nitr.
15	0,355	0,364	0,402	0,482
30	0,479	0,488	0,504	0,542
60	0,686	0,685	0,687	0,704

Auch diese Reihe zeigt die weitgehende Übereinstimmung der Leitfähigkeitswerte von Ansätzen mit und ohne Nitranilinzusatz entsprechend der fast völligen Alkoholyse der Salzlösungen. Immerhin ist wenigstens in den konzentrierteren Ansätzen eine deutliche Zunahme der Leitfähigkeit

[1]) Ph. Ch. **119**, 465 (1926).

mit zunehmender Nitranilinmenge im Sinne vermehrter, wenn auch absolut genommen noch sehr geringfügiger Salzbildung zu verzeichnen.

Die Leitfähigkeitsmessungen an Acetonlösungen des Salzes lassen sich bei der Spärlichkeit der Literaturangaben über solche Lösungen nicht eindeutig auswerten. Wir geben nachstehend die Resultate zweier Messungsreihen wieder, die mit der freien Säure und dem sekundären Nitranilinsalz bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführt wurden. $T = 20^0$.

Tabelle 33.

v	$\mu_{\text{Säure}}$	μ_{Salz}
15	0,0648	0,478
30	0,0882	0,420
60	0,162	0,438
120	0,269	0,545

Die niederen Leitfahigkeitswerte des Salzes sprechen dafür, daß auch in Acetonlösung der größere Teil desselben solvolytisch gespalten ist. Da jedoch im allgemeinen die elektrolytische Dissoziation von Salzen in Aceton erheblich kleiner ist als beispielsweise in Alkohol[1]), mag immerhin ein nicht unerheblicher Teil der Dioxymaleinsäure in Form von wenig dissoziierten saurem Nitranilinsalz in der Acetonlösung vorhanden sein.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sei für die Gewährung eines Forschungsstipendiums ehrerbietigst gedankt.

[1]) Vgl. Walden, Elektrochemie usw. 1924, S. 94f., 131f.

Über die Autoxydation des 1-Oxy-α-tetralons.

5. Mitteilung über Oxydationsvorgänge[1]);

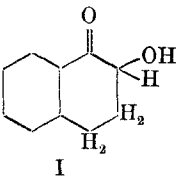
von *Arnold Weissberger* und *Walter Schwarze.*

Mit 1 Figur im Text.

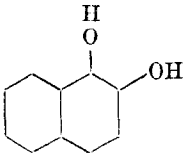
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 6. März 1931.)

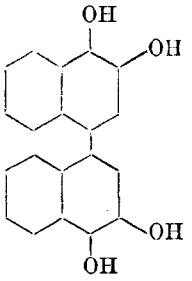
Wie F. Straus und Mitarbeiter fanden, wird das von ihnen dargestellte 1-Oxy-α-tetralon[2]) (I) in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff oxydiert. Dabei entstehen in kaliumhydroxydhaltiger Lösung unter charakteristischen Farberscheinungen als faßbare Reaktionsprodukte β-Naphtohydrochinon (II), Tetraoxydinaphtyl (III), Dinaphtyl-chinhydron (IV) und Naphtalinsäure (V).



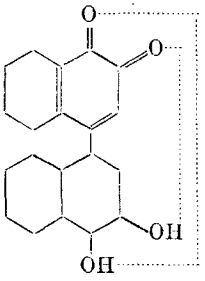
I



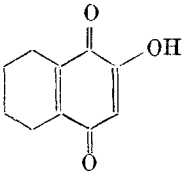
II



III



IV

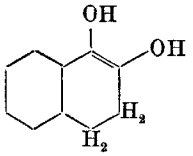


V

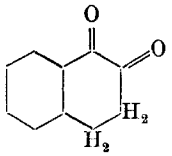
[1]) 4. Mitt. B. **64**, 1200 (1931).

[2]) F. Straus, O. Bernoully und P. Mautner, A. **444**, 165 (1925). Wir danken Herrn Prof. Straus auch an dieser Stelle für die Anregung, die Autoxydation dieses Stoffes in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen und weiter zu klären, sowie für die freundliche Überlassung von Oxytetralon-acetat.

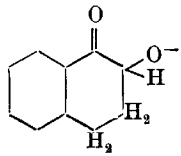
Für den Übergang von I in II diskutieren die genannten Autoren einerseits die unmittelbare Dehydrierung eines in den alkalischen Lösungen vorhandenen Endiols VI an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 zum Naphtalinderivat II und anderseits die Dehydrierung dieses Endiols zum 1,2-Diketotetralin (VII), das sich dann in der alkalischen Lösung rasch in β-Naphtohydrochinon (II) umlagert.



VI



VII



VIII

Sie neigen zur ersteren Annahme, einmal wegen des schnellen Verlaufs der Dehydrierung, der für die Autoxydation von Ketonalkoholen ungewöhnlich erschien und ferner, weil die Autoxydation des Oxy-tetralons in Sodalösung einen ganz anderen Verlauf als in ätzalkalischer nimmt, in der „rasch ein tief indigoblaues, von dem Alkali leicht weiter verändertes Zwischenprodukt" entsteht.[1])

Tabelle 1.[2])

Lösungsmittel 60 ccm 79-proc. Alkohol, Temperatur 20,0 ± 0,1°
Schüttelgeschwindigkeit 200—220 Touren pro Minute.
α-Oxytetralon 0,5 m Mol; KOH 3 m Mol.

t_e 0,25 t	x_e 1,9 x	a_r 21,3 $K \cdot 10^3$
0,25	3,3	520
0,50	6,0	507
0,75	8,4	508
1,0	10,6	504
1,5	13,7	480
2,1	16,1	474

[1]) a. a. O. u. z. S. 170.

[2]) Die Bedeutung der Abkürzungen ist die gleiche wie in der 1. Mitteilung B. 62, 1942 (1929) und zwar S. 1950. Die Darstellung der Präparate erfolgte nach den Angaben von Straus und Mitarbeitern. Wir danken der I. G. Farbenindustrie ergebenst für die kostenlose Überlassung von β-Naphtochinon.

Mit der von uns zur Untersuchung der Autoxydation von α-Ketolen ausgearbeiteten Methode[1]) ließ sich feststellen, daß die Autoxydation des α-Oxytetralons als Reaktion I. Ordnung mit einer ähnlichen Geschwindigkeit verläuft (Tab. 1), wie die des m,m'-Dimethoxy-benzoins[2]) und von der Autoxydationsgeschwindigkeit anderer α-Ketole, wie der chlorierten Benzoine und des Furoins[2]) noch übertroffen wird.

Die große Geschwindigkeit des Sauerstoffangriffes am Oxytetralon spricht also nicht dagegen, daß er in der gleichen Weise erfolgt wie bei den anderen α-Ketolen, und auch die Beziehung zwischen Autoxydationsgeschwindigkeit und Alkalikonzentration ist beim Oxytetralon (Tab. 2) wie beim Benzoin und anderen α-Ketolen[3]) nahezu linear.

Tabelle 2.

Lösungsmittel 60 ccm 79-proc. Alkohol, Temperatur 20,0 ± 0,1°
Schüttelgeschwindigkeit 200—220 Touren pro Minute.

m Mol Oxytetralon	m Mol KOH	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$/m Mol KOH
0,5	1,5	240	160
0,5	3	506	169
0,5	5	710	142

Es ist deshalb zu schließen, daß die Autoxydation des cyclischen Acyloins 1-Oxy-α-tetralon analog den früher untersuchten α-Ketolen über ein Ion VIII verläuft, daß die langsamste, die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmende Phase die Umlagerung[4]) dieses Ions in dasjenige des Endiolates VI ist und als primäres Oxy-dationsprodukt das Diketon VII entsteht. Dabei wird 1 Mol Sauerstoff verbraucht, und, was für den weiteren Verlauf der Oxydation wesentlich ist, *1 Mol Wasserstoffsuperoxyd gebildet.*

$$C_8H_{12}O_2 + O_2 \longrightarrow C_8H_{10}O_2 + H_2O_2.$$

[1]) B. 62, 1942 (1929). [2]) A. 478, 112 (1930).
[3]) B. 62, 1942 (1929).
[4]) A. 481, 68 (1930), und zwar S. 75ff.; B. 64, 1200 (1931).

Das Diketon VII lagert sich nun in das β-Naphto-hydrochinon um, das in alkalischer Lösung ebenfalls autoxydiert wird. Es absorbiert dabei, wenn Sauerstoff im Überschuß (siehe unten) zur Verfügung steht, 1,05—1,1 Mol O_2 und bildet überwiegend Naphtalinsäure (V). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist ebenfalls von der Alkalikonzentration abhängig, steigt aber mit ihr in dem hier interessierenden Bereich (1,5—3 m Mol Alkali) nur von 2,7 auf 3,1. Sie ist 5—7 mal so groß wie die des Oxytetralons unter den gleichen Bedingungen,

Tabelle 3.

Lösungsmittel 60 ccm 79-proc. Alkohols, Temperatur 20,0 ± 0,1°, Schüttelgeschwindigkeit 200—220 Touren pro Minute.

m Mol β-Naphto-hydrochinon	m Mol KOH	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$ m Mol KOH $\cdot 10^3$
0,5	0,75	2020	2694
0,5	1,50	2670	1780
0,5	3,0	3080	1026

und die Autoxydation des β-Naphto-hydrochinons übt deshalb als rasch verlaufende Folgereaktion keinen merklichen Einfluß auf die *Geschwindigkeit* der Gesamtreaktion aus. Sie bewirkt aber, daß bei der Autoxydation des Oxytetralons zur Naphtalinsäure rund 2 Mol Sauerstoff pro Mol Ketol verbraucht werden, während bei der Autoxydation der früher untersuchten Acyloine, die zu nicht autoxydablen 1,2 Diketonen führt, nur 1 Mol Sauerstoff absorbiert wird.

Die *in sodaalkalischer Lösung auftretende indigoblaue Färbung* geht anfangs, solange die Lösung noch klar ist, beim energischen Schütteln mit Luft zurück. Die farbige Verbindung verhält sich also ebenso, wie das bei der Autoxydation von Benzoin zu beobachtende, mit Luft verschüttelbare violette Chinhydron aus Stilbendiol bzw. Stilbendiolat und Benzil.[1]) Wir halten den indigoblauen Stoff deshalb für ein analoges Chinhydron bzw. Chinhydronsalz aus VI und VII. Daß er nur in sodaalkalischer Lösung, nicht aber in ätzalkalischer auftritt, kann als Bestätigung dieser Ansicht bewertet werden, denn es ist zu erwarten, daß die

[1]) B. 62, 1942 (1929).

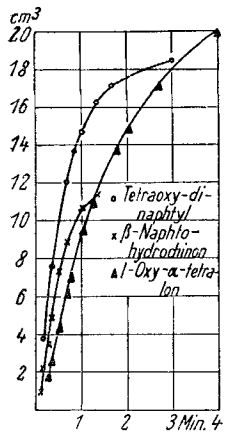
Isomerisierung des Diketons zum Naphtalinderivat als Enolisierung in ätzalkalischer Lösung schneller als in sodaalkalischer verläuft. In ätzalkalischer Lösung reichert sich deshalb das instabile Diketon VII nicht zu einer Konzentration an, die für die Bildung beobachtbarer Mengen des farbigen Chinhydrons nötig ist.

Bei den Versuchen *in ätzalkalischen Lösungen* beobachteten Straus und Mitarbeiter, daß die Autoxydation des Oxytetralons mit *zugemessenen Sauerstoffmengen* von 0,5 Mol O_2 überwiegend zum β-Naphto-hydrochinon, die mit 0,75—1,5 Mol O_2 überwiegend zu *Derivaten des Dinaphtyls*, zum Tetraoxy-dinaphtyl und zum Dinaphtylchinhydron, führt. Es war auffallend, daß die Autoxydation eine Kondensation der Ringe bewirkt, die sonst nur bei Oxydationen mit Stoffen wie Eisen-3-Chlorid und Bleidioxyd, sowie bei anodischer Oxydation bemerkt wurde.

Noch erstaunlicher wurden die Verhältnisse aber dadurch, daß die Autoxydation des Oxytetralons und des Naphtohydrochinons mit überschüssigem Sauerstoff nach Straus nicht über die genannten Dinaphtylderivate verläuft. Denn erstens entsteht dabei aus Oxytetralon wie aus Naphtohydrochinon in nahezu quantitativer Ausbeute Naphtalinsäure, die sich aus den Dinaphtylderivaten unter den gleichen Bedingungen nur zu etwa 10 Proc. bildet, und zweitens soll die Endstufe der Reaktion um so schneller erreicht werden, je weiter man mit der Einwirkung überschüssigen Sauerstoffes gegen den Anfang der Reihe, also das Oxytetralon zurückgeht. Neben dem Weg in die Reihe des Dinaphtyls muß also „ein zweiter Weg von den Anfangsstufen zur Naphtalinsäure" bestehen, „der das Chinhydron umgeht und dessen Geschwindigkeit und damit Bedeutung für den Reaktionsverlauf u. a. von dem Sauerstoffüberschuß zu Beginn abhängig zu sein scheint".[1]) Die Folgerung, daß die Autoxydationen des Oxytetralons und des Naphto-hydrochinons mit überschüssigem Sauerstoff nicht über die Dinaphtylderivate verlaufen, ist durchaus

[1]) a. a. O., und zwar S. 172.

zu bestätigen, wenn jener Verlauf auch nach den *Reaktionsgeschwindigkeiten* der fraglichen Mono- und Di-naphtylderivate möglich wäre. Wir haben diese erneut gemessen, da unsere Methode präzisere Angaben als diejenige von Straus und Mitarbeitern liefert, die große Genauigkeit nicht anstrebten.



Auf der Figur sind die auf Normalbedingungen reduzierten O_2-Volumina (Ordinate), die von 0,5 m Mol der angegebenen Substanzen und 3 m Mol KOH gelöst in 60 ccm 79-proc. Alkohol, absorbiert wurden, gegen die Zeiten (Abszisse) aufgetragen.

Danach wäre ein Reaktionsverlauf über das Tetraoxydinaphtyl vom kinetischen Standpunkte nicht auszuschließen, denn seine Autoxydationsgeschwindigkeit ist nicht geringer als die der bicyclischen Stoffe.

Zwingend für die oben zitierte Folgerung ist aber neben der Analyse der Endprodukte (vgl. oben) die Tatsache, daß, wie die Tab. 4 zeigt, das Tetraoxydinaphtyl maximal ebensoviel Sauerstoff absorbiert wie das Oxytetralon und etwa doppelt so viel wie das Naphtohydrochinon. Die beiden letzteren müßten aber natürlich, wenn die Oxydation über das erstere verliefe, mehr Sauerstoff als dieses verbrauchen.

Tabelle 4.

Lösungsmittel 60 ccm 79-proc. Alkohols, KOH 3 m Mol, Temperatur 20,0 ± 0,1 °.

0,5 m Mol	a_r
Tetraoxy-dinaphtyl . . .	24,2
1-Oxy-α-tetralon	21,3
β-Naphto-hydrochinon . .	12,3

Es besteht also die merkwürdige Tatsache, daß eine Verbindung unter denselben Bedingungen je nach der ver-

fügbaren Menge ihres Reaktionspartners verschiedene Reaktionswege einzuschlagen scheint, obwohl auch die Konzentration des Reaktionspartners (Sättigungskonzentration des Sauerstoffs) in allen Fällen identisch ist.

Straus und Mitarbeiter betonen, daß die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der zur Verfügung stehenden Sauerstoffmenge eine einheitliche Deutung finden würde, wenn sich Naphto-hydrochinon und -chinon von selbst zum Dinaphtylderivat kondensierten, eine Reaktion, deren Realisierung aber nicht gelang. Sie erachten es deshalb für möglich, daß es eine als erstes Produkt der Dehydrierung entstehende isomere Form des Chinons ist, die mit dem Hydrochinon die Kondensation zum Dinaphtylderivat eingeht.

Der gesuchte Übergang in die Dinaphtylreihe tritt nun in der alkalischen Lösung beim Naphtohydrochinon (nicht beim β-Naphtochinon)[1]) leicht unter der Einwirkung von Hydroperoxyd ein:

0,48 g β-Naphto-hydrochinon in 2 ccm Alkohol gelöst, lieferten unter Stickstoffatmosphäre mit 2 g Ätzkali in 12 ccm 60-proc. Alkohol und überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und nach 5 Minuten mit Schwefelsäure angesäuert einen Niederschlag, der, aus Eisessig umkrystallisiert, 0,39 g wog und sich als Dinaphtyl-chinhydron enthaltendes Tetraoxydinaphtyl erwies. 0,42 g Naphtohydrochinon (2,6 m Mol) ergaben bei der gleichen Behandlung in Methylalkohol mit 1,7 ccm 3,07-proc. Wasserstoffsuperoxyd (1,5 m Mol) und nach 10 Minuten angesäuert, einen Niederschlag, der nach Auswaschen mit Wasser und Trocknen 0,27 g, nach Umkrystallisation aus Eisessig 0,23 g wog und reines Tetraoxydinaphtyl (Schmelzp. 205—209° unter Zers.) war.

Hydroperoxyd entsteht aber, wie oben angeführt wurde, in molarer Menge bei der Autoxydation des Oxytetralons, und wird, wie aus dem folgenden hervorgeht, auch bei der Autoxydation des Naphtohydrochinons gebildet:

Zum qualitativen Nachweis des Hydroperoxyds wurde bei der Untersuchung der offenen α-Ketole nach der in barytalkalischer, möglichst alkoholarmer Lösung vorgenommenen Autoxydation filtriert, das Bariumperoxyd mit Schwefelsäure aufgenommen und das Wasserstoffsuperoxyd durch die Bildung von Perchromsäure nachgewiesen.[2])

---

[1]) Dieses bildet mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung nach H. Teichner u. H. Weil [B. 38, 3376 (1905)] Naphtalinsäure.

[2]) B. 62, 1942 (1929), und zwar S. 1951.

Beim Naphtohydrochinon gelingt dieser Nachweis nicht, da mit dem Bariumperoxyd organische Oxydationsprodukte ausfallen, die sich genügend in der Schwefelsäure und dann im Äther oder Amylalkohol lösen, um den Nachweis des Wasserstoffsuperoxydes zu vereiteln. Dagegen ist die zur quantitativen Bestimmung des Peroxyds angewendete Methode der volumetrischen Bestimmung des aus dem Reaktionsgemisch auf Zusatz von Schwefelsäure und Permanganat entwickelten Sauerstoffs[1]) auch hier tauglich. Nur muß nach kurzem Schütteln (etwa 2 Minuten) des angesäuerten und mit Permanganat versetzten Reaktionsgemisches wieder alkalisch gemacht werden, damit das in großer Menge entwickelte Kohlendioxyd absorbiert wird.

Zu 0,5 m Mol β-Naphtohydrochinon, die in 60 ccm Wasser mit 5 m Mol Baryt in 1,5 Minuten 12,0 ccm O_2 absorbiert hatten, wurden 2 n-Schwefelsäure und Permanganat in Überschuß gegeben und das Reaktionsgemisch nach 3 Minuten wieder mit Ätzkali alkalisch gemacht. Es waren 2,1 ccm O_2 entwickelt worden, das sind etwa 20 Proc. der bei Bildung von 1 Mol Peroxyd auf 1 Mol Hydrochinon zu erwartenden Menge. Die Hauptmenge des gebildeten Peroxyds war zweifellos in den Nebenreaktionen verbraucht worden; denn die von Manchot bei der Autoxydation von aromatischen Dioxyverbindungen gezeigte Bildung von einem Mol Hydroperoxyd pro Mol oxydierter Verbindung scheint für Orthodioxyverbindungen allgemein zu sein. Es entwickelte z. B. ein wäßrig-alkalisches Reaktionsgemisch mit 0,5 m Mol Tetrabrom-brenzcatechin[2]) nach Absorption von 10,7 ccm O_2 auf Zusatz von Permanganat das gleiche Volum, das ist die für die Bildung von 1 Mol Peroxyd auf 1 Mol oxydierter Dioxyverbindung berechnete Menge Sauerstoff.

Auf Grund dieser Ergebnisse liegt für die oben geschilderten merkwürdigen Verhältnisse die folgende Erklärung nahe:

Steht für die Autoxydation des Naphto-hydrochinons, das aus Oxytetralon gebildet wurde, weiterer Sauerstoff nicht zur Verfügung, so kondensiert das nebenher entstandene Hydroperoxyd das Hydrochinon zum Dinaphtyl-derivat. Ist aber Sauerstoff im Überschuß zugegen, so greift dieser rascher an als das Peroxyd einwirkt und bildet Naphtalinsäure.

Geht die Autoxydation nicht vom Oxytetralon sondern vom Naphtohydrochinon aus, so kondensiert das dabei entstehende Peroxyd noch vorhandenes Naphto-hydrochinon

---

[1]) W. Manchot, Über freiwillige Oxydation. Leipzig 1900, S. 25.
[2]) Dargestellt nach Th. Zincke, B. 20, 1777 (1887).

ganz ebenso zum Dinaphtyl-derivat, soweit nicht die Einwirkung vorhandenen Sauerstoffes diese Reaktion überwiegt.

Dadurch, daß auch die Oxydationsprodukte ihrerseits, und zwar zum Teil besonders rasch mit Sauerstoff reagieren und dabei weiteres Peroxyd entsteht, kann dieses in recht beträchtlicher Menge gebildet werden. Anderseits wird aber Peroxyd natürlich auch in anderen Reaktionen als bei der Kondensation zu Dinaphtyl-derivaten, sei es von den zu autoxydierenden Substanzen und den Zwischenprodukten selbst, sei es von dem Alkoholat des Lösungsmittels, verbraucht.

Mit der Annahme, daß als Nebenprodukt gebildetes Wasserstoffsuperoxyd allein den Übergang in die Dinaphtylreihe vermittelt, steht aber zunächst nicht in Einklang, daß bei der Autoxydation von 1 Mol β-Naphtohydrochinon mit $^1/_2$ Mol Sauerstoff mehr als 50 Proc. d. Th. Tetraoxydinaphtyl gebildet werden. Eine durch Versuche gestützte Erklärung hierfür fehlt noch. Vielleicht tritt aber beim Angriff des Wasserstoffsuperoxyds an den paraständigen Wasserstoffatomen des β-Naphtohydrochinons eine Aktivierung von molekularem Sauerstoff ein, ähnlich der, die kürzlich bei der Einwirkung von Ozon auf Aldehyde[1]) beobachtet wurde.

Die vorstehende Arbeit hat Herrn Prof. Straus vorgelegen; über die Bewertung ihrer Ergebnisse besteht vollkommene Übereinstimmung zwischen uns.

[1]) F. G. Fischer, H. Düll und J. L. Volz, A. 486, 80 (1931).

Über das Harz von Garcinia Mangostana L.

II. Mitteilung[1]);

von *Otto Dragendorff.*

[Aus dem Chem. Laboratorium der Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 20. März 1931.)

A. Über die Zusammensetzung des Milchsaftes.

In der ersten Abhandlung war eingehend über die Gewinnung und Aufarbeitung des Milchsaftes aus dem Stamm von Garcinia Mangostana berichtet worden. Wie dort angegeben, war das frische Sekret zu seiner Aufbewahrung in der Sonne getrocknet worden. Das schloß die Gefahr in sich, daß das bisher bearbeitete Material sekundär verändert worden ist. Die Veränderungen werden naturgemäß der gleichen Art sein wie wenn das Harz am Stamm selbst auf der Rinde eintrocknet. Für physiologische Betrachtungen aber — und solchen dient ja letzten Endes jede Naturstoffaufklärung — ist es ungleich wichtiger zu wissen, wie der Milchsaft gerade im Moment seines Austrittes aus den Sekretbehältern zusammengesetzt ist.

Ich hatte deshalb in Ambon frisch geflossenen Stammmilchsaft in Ampullen eingeschmolzen und 5 Minuten bei 100° sterilisiert. Diese Proben wurden jetzt sorgfältig nach dem in der ersten Mitteilung beschriebenen bewährten Schema aufgearbeitet. Nur wurde die ganze Aufarbeitung unter Stickstoff vorgenommen für den Fall, daß in diesen Proben noch labile Vorstufen irgendeines Bestandteiles des getrockneten Harzes vorlägen. Die Aufarbeitung wurde dadurch sehr erleichtert, daß alle Schmieren und die emulsionsbildenden Verunreinigungen, die die Aufarbeitung getrockneten Harzes so erschwerten, beim frischen Milchsaft fehlten. Das Ergebnis der Unter-

[1]) Ergebnisse der Sundaexpedition der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft 1928/1930. I. Abhandlung vgl. A. 482, 280 (1930).

suchung ist für die Trockensubstanz des frischen Harzes in Tab. 1 wiedergegeben, wo zum Vergleich auch die früher gewonnenen Werte für getrockneten Stammilchsaft angegeben sind. Die Trocknung des frisch eingeschmolzenen Harzes wurde ebenfalls unter Stickstoff über konz. Schwefelsäure durchgeführt. Sie ergab mit 33,6 Proc. Wasser den gleichen Wasserwert für das Harz, den ich schon früher in Ambon festgestellt hatte (vgl. erste Abhandlung).

Tabelle 1.

	Frisch eingeschmolzenes Harz	In der Sonne getrocknetes Harz	Milchsaft aus unreifen Früchten
Benzolunlösliche Bestandteile, in Proc.	25	15—20	17—30
α-Mangostin . . .	67	etwa 50	50—60
β-Mangostin . . .	—	etwa 2	—
Benzollösliche neutrale Stoffe (Sterin, ätherisches Öl) . .	8	etwa 6	1
	100%	etwa 80%, Rest Schmieren	etwa 80%, Rest Schmieren

Daß in dem getrockneten Stammharz weniger Mangostin enthalten ist als im frischen, dürfte auf eingetretene Zersetzung zurückzuführen sein, da die bei der Aufarbeitung gefundenen Schmieren wie Mangostin phenolischer Natur sind.

Auffallend ist aber vor allem, daß die Aufarbeitung des frisch geflossenen Sekretes, obwohl quantitativ durchgeführt, kein β-Mangostin ergab. Da seine Isolierung nicht schwierig ist und ich naturgemäß eifrig danach suchte, ist schwer anzunehmen, daß es mir entgangen ist. Näher liegt vielmehr die Annahme, daß das β-Mangostin erst beim Trocknen des bisher angewandten Materials durch Umlagerung von α-Mangostin entstanden ist.

Eine gewisse Stütze findet diese Ansicht durch Aufarbeitung von Sekret, das aus unreifen Früchten bzw. Stielen erhalten war. Dieses Sekret war ebenfalls nicht in der Sonne getrocknet, sondern direkt in Gläser gefüllt und mit etwas

Schwefelkohlenstoff sterilisiert worden. Es enthält ebenfalls kein β-Mangostin.

Der Milchsaft aus unreifen Früchten unterscheidet sich aber noch in einem anderen wesentlichen Punkt von dem aus dem Stamm gewonnenen. Er enthält weder nachweisbare Mengen Mangostan-Sterin noch ätherisches Öl.

Durch die quantitative Analyse des frisch eingeschmolzenen Stammilchsaftes wird dargetan, daß die in der ersten Mitteilung geäußerte Vermutung, das Sekret erleide bei seinem Austritt keine wesentlichen Veränderungen mehr, richtig ist. Der Milchsaft scheint in den Sekretbehältern schon fertig vorzuliegen.

B. Zur Konstitution der Mangostine.

In der ersten Mitteilung sind eingehend die Eigenschaften von α- und β-Mangostin dargelegt worden. Nachdem ich durch die Aufarbeitung des sofort nach dem Ausfluß eingeschmolzenen Milchsaftes in den Besitz von unter sehr subtilen Bedingungen gewonnenen α-Mangostins gekommen war, bestimmte ich seine optische Drehung. α-Mangostin erwies sich dabei als völlig inaktiv.

Ich hatte ferner in der ersten Mitteilung auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen, die Dekker[1]) und ich am Mangostin ausgeführt haben, die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ als die wahrscheinlichste für α- und β-Mangostin diskutiert. Ich mußte aber schon damals betonen, daß die Analysen besser auf $C_{21}H_{24}O_5$ stimmten. Wie sich bei den weiteren Untersuchungen zeigte, passen auch die Werte der meisten Derivate besser auf Mangostin = $C_{21}H_{24}O_5$ (vgl. Tab. 2).

Es schien deshalb geraten, das Molekulargewicht auf chemischem Wege durch Einführung eines fremden Elements (Halogen, N, S) in die Stammsubstanz und durch Analyse von diesem Derivat zu bestimmen. Dazu eignet sich die Umsetzung von Mangostin mit *Brom*. Man erhält ein krystallisiertes Tetrabromid, dessen Analysenwert für Brom auf die Formel $C_{21}H_{24}O_5Br_4$ paßt.

[1]) R. **43**, 727 (1924).

Ein besonders eindeutiges Resultat zeitigte die Veresterung mit p-Nitrobenzoyl-chlorid in Pyridin. Sie ergibt einen gut krystallisierten Di-ester des α-Mangostins, dessen Analyse einwandfrei die Formel $C_{21}H_{24}O_5$ für Mangostin beweist.

Weiterhin ließ sich das schon beschriebene Hydromethylmangostin zu einer krystallisierten Nitroverbindung nitrieren, die im Durchschnitt 3,24 Proc. N aufwies. Mangostin $= C_{21}H_{24}O_5$ erfordert 3,35 Proc. N, Mangostin $= C_{16}H_{16}O_4$ 4,19 Proc. N.

Phenylisocyanat, Toluolsulfochlorid und Bromacetanhydrid lieferten mit α-Mangostin bisher nur Schmieren.

Ein Versuch, α-Mangostin, das ja ein Phenol ist, mit diazotierter Sulfanilsäure zu kuppeln, gab zwar leicht einen rubinroten Farbstoff, der aber weder als Salz noch in freier Form krystallisiert zu erhalten war. Versuche, ihn durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit zu einem Aminomangostin aufzuspalten, schlugen bisher ebenfalls fehl.

Ich benutze auf Grund der erhaltenen Ergebnisse für die beiden Mangostine jetzt die Formel $C_{21}H_{24}O_5$. Diese neue Formel bedingt, daß einige in der ersten Mitteilung gemachten Angaben über das Mangostin revidiert werden müssen. Diese Änderungen sind aus der Tab. 2 zu entnehmen, die auch einen Vergleich der gefundenen Analysenwerte mit den berechneten für Mangostin $= C_{16}H_{16}O_4$ und Mangostin $= C_{21}H_{24}O_5$ erlaubt.

Die Kurven des in der ersten Abhandlung mitgeteilten Absorptionsspektrums ist um 0,11 Einheiten parallel nach oben zu verschieben, da im $\log k$ das Molekulargewicht enthalten ist. Die Form der Kurve ändert sich natürlich nicht.

Die Zahl der *Hydroxylgruppen* im Mangostin bleibt für die neue Formel die gleiche. Früher lagen, wie schon in der ersten Abhandlung erwähnt, die Werte der Bestimmung des aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff zu tief. Sie stimmen jetzt auf zwei aktive Wasserstoffe im Mangostin, ein aktives Wasserstoffatom im Methylmangostin. Von den fünf im Mangostin enthaltenen Sauerstoffatomen liegen also zwei als Hydroxylgruppen vor, wovon eine phenolischer, die andere aliphatischer Natur ist.

Ein drittes Sauerstoffatom steckt in einer Methoxylgruppe. Auch in diesem Fall stimmen die von Hill und

Tabelle 2

Ableitung von Formel $C_{16}H_{16}O_4$ für Mangostin		Mittelwert der Analysen	Ableitung von Formel $C_{21}H_{24}O_5$ für Mangostin	
α-Mangostin	C 70,55, H 5,93	*C 70,54, H 6,34*	C 70,76, H 6,79	—
β-Mangostin	C 70,55, H 5,93	*C 70,73, H 6,59*	C 70,76, H 6,79	—
Methylmangostin	C 71,29, H 6,34	*C 71,42, H 6,81*	C 71,31, H 7,08	—
α-Monacetylmangostin . .	C 68,76, H 5,77	*C 68,16, H 6,23*	C 68,15, H 6,41	α-Diacetyl-mangostin
α-Diacetylmangostin . . .	C 67,39, H 5,66	*C 67,34, H 6,18*	C 67,19, H 6,27	α-Triacetylmangostin
Methyl-monacetylmangostin	C 69,48, H 6,14	*C 69,42, H 6,94*	C 69,87, H 6,84	Methyl-monacetyl-mangostin
p-Di-(nitrobenzoyl)mangostin.	C 63,1 , H 3,86, N 4,91	*C 64,39, H 4,31, N 4,17*	C 64,19, H 4,62, N 4,28	p-Di-(nitrobenzoyl)-mangostin
% CH_4 (Zerewit.) α-Mangostin.	20,3, 16,6	*14,8, 13,1*	15,5, 12,5	—
% CH_4 (Zerewit.) Hydromethylmangostin	11,1	*9,19*	8,7	—
% OCH_3 von α- und β-Mangostin	10,85	*7,07, 8,39*	8,71	—

		für C_{16}	Gefunden	für C_{23}
α-Monoacetyl-mangostin-boressigester	$^n/_{10}$-Essigsäure	4,6, 7,8	*3,24, 5,10*	3,9, 6,5
Methylmangostin-boressigester	$^n/_{10}$-Borsäure	2,3, 3,9	*1,43, 2,64*	1,95, 3,25
	$^n/_{10}$-Essigsäure	10,7	*6,9*	8,9
	$^n/_{10}$-Borsäure	5,35	*3,5*	4,45

Dekker sowie von mir durchgeführten Methoxylbestimmungen[1]) jetzt besser (ber. 8,71 Proc., gef. von Hill 7,04, 7,10 Proc., von Dekker etwa 8 Proc., von mir 7,07, 8,39 Proc.).

Wenigstens eins der beiden übrigen Sauerstoffatome muß als Carbonylgruppe vorliegen. Dafür spricht die Farbe der Verbindung, ihr Absorptionsspektrum und die Existenz eines Boressigesters. Vermutlich ist aber auch das fünfte Sauerstoffatom in einer Carbonylgruppe gebunden.

Von den Sauerstoffderivaten des α-Mangostin stimmt der schon besprochene Di-ester mit p-Nitrobenzoesäure überein mit dem Vorhandensein von zwei aktiven Wasserstoffatomen im α-Mangostin. Etwas schwieriger liegt der Fall bei den Acetylverbindungen. Das frühere, durch längeres Kochen mit Acetanhydrid und Na-Acetat erhaltene Diacetylmangostin wird nämlich nach der neuen Formulierung einwandfrei zum *Triacetyl-mangostin*. Viele Analysen (vgl. Abh. I) und die Werte der Acetylbestimmung bestätigen dies. Mangostin enthält aber auf Grund der Zerewitinoffbestimmung sicher nur zwei Hydroxylgruppen. Die dritte Acetylgruppe muß durch Enolisierung einer Ketogruppe und Acetylieren derselben in das Molekül eingeführt sein, ein Vorgang, der unter den angewandten Bedingungen nichts Auffallendes ist.[2])

Es sei hier noch vermerkt, daß der Schmelzpunkt des Triacetylmangostins durch langdauerndes Behandeln der Substanz mit Acetanhydrid bis auf 133° erhöht werden konnte. Dieser Körper gibt mit dem früher erhaltenen vom Schmelzp. 117° keine Depression des Mischschmelzpunktes und zeigt die gleichen Analysenwerte. Wahrscheinlich haften dem tiefer schmelzenden Produkt noch Spuren einer niedereren Acetylierungsstufe an, die das Analysenresultat nicht beeinflussen, sich aber durch Umkrystallisation auch nicht entfernen lassen (vgl. dazu den Versuchsteil). Die Hydrierungsprodukte aus beiden Körpern zeigen den gleichen Schmelzpunkt.

In der ersten Abhandlung war die *Hydrierung* von α-Mangostin beschrieben worden. Rechnet man die dort er-

[1]) Die Methoxylbestimmung bereitet bei α-Mangostin, wie schon J. Dekker fand (R. **43**, 727), Schwierigkeiten, weil die Substanz trotz Zusatz von Phenol und Acetanhydrid sich zusammenballt.

[2]) C. Mannich, B. **39**, 1594 (1906); Mannich u. Hankû, B. **41**, 564 (1908); V. Hankû, B. **42**, 1052.

haltenen Wasserstoffzahlen auf Mangostin = $C_{21}H_{24}O_5$ um, so erhält man Werte, die genau auf zwei Doppelbindungen stimmen oder sogar etwas darüber liegen. Da bei Hydrierungen meist etwas zu tiefe Wasserstoffzahlen erhalten werden, lag die Vermutung nahe, daß im Mangostin drei Doppelbindungen enthalten sind. Neue Hydrierungsversuche mit sehr reinem α-Mangostin, Methylmangostin und Triacetylmangostin bestätigten diese Ansicht. Sie alle ergaben Wasserstoffwerte, die nahe an die für drei Doppelbindungen berechneten herankommen. Die erhaltenen Hydroprodukte verhalten sich gegen Permanganat gesättigt.

Bekräftigt wird das Resultat der Hydrierung durch einen quantitativ durchgeführten Versuch der Anlagerung von Benzopersäure an α-Mangostin.

Dagegen stimmen mit diesem Befund die Analysenwerte der Hydroacetyl- und Hydromethylverbindung nicht überein. Bei der Acetylverbindung passen die Werte am besten auf eine Dihydroverbindung, bei der Methylverbindung auf einen Tetrahydrokörper. Es liegen gewisse Anzeichen für eine sekundäre Veränderung der Hydrierungsprodukte nach der Hydrierung vor, doch bedarf diese Diskrepanz noch einer weiteren experimentellen Prüfung, ehe sie diskutiert werden kann.

Die in der ersten Abhandlung aufgeworfene Frage, ob bei der Hydrierung des α-Mangostin eine Ketogruppe angegriffen worden sei, kann jetzt auf Grund der Bestimmung des aktiven Wasserstoff im Hydromethylmangostin verneint werden.

α-Mangostin enthält eine *Seitenkette* von mindestens fünf Kohlenstoffatomen. Das geht aus den früher mitgeteilten Ergebnissen der Kalischmelze hervor, die Isoamylalkohol und Isovaleriansäure ergab. Weitere Aufschlüsse über die Natur dieser Seitenkette gaben Oxydations- und Ozonisationsversuche.

Hydromethylmangostin wurde der Oxydation mit Chromsäure unterworfen. Dabei erhielt man neben wenig nicht identifizierbarem Neutralkörper *Isokapronsäure*, die über das Anilid identifiziert wurde. Die Seitenkette des α-Mangostin muß also mindestens sechs Kohlenstoffe enthalten. Im Hydromethylmangostin kann erst am sechsten Kohlen-

stoffatom der Seitenkette eine der Oxydation zugängliche Gruppierung stehen, also etwa eine Hydroxyl- oder Ketogruppe.

Oxydiert man α-Mangostin oder Methylmangostin in der Kälte mit verdünntem sodaalkalischem Permanganat, so erhält man als einziges Oxydationsprodukt *α-Oxy-isobuttersäure.* Sie kann entstanden sein, indem in der Seitenkette zwischen C_4 und C_5 (vgl. F. II) eine Doppelbindung ansetzt, die aufoxydiert Buttersäure liefert, welche sekundär dann in α-Oxyisobuttersäure übergeführt wird. Tatsächlich läßt sich Isobuttersäure mit alkalischem Permanganat zu Oxyisobuttersäure oxydieren.[1]) Doch ist hierbei nach fünfstündigem Kochen mit dem Oxydationsmittel noch ein großer Teil der Isobuttersäure unverändert. Bei meinen Versuchen in der Kälte ließ sich aber niemals eine Spur von Isobuttersäure, die sich ja in den minimalsten Mengen am Geruch erkennen läßt, feststellen.

Viel wahrscheinlicher ist deshalb die Annahme, daß eine Doppelbindung direkt an der Isopropylgruppe ansetzt; diese Doppelbindung wird durch Permanganat in das halbtertiäre Glykol verwandelt, das nur am Kohlenstoff 4 aufoxydiert werden kann:

(I) $(CH_3)_2C = CH— \rightarrow (CH_3)_2COH—CHOH— \rightarrow (CH_3)_2COH.CO_2H$.

Die Ergebnisse der Ozonisation des Methylmangostin bestätigen diese Annahme. Ozonisiert man Methylmangostin in der Kälte in Tetrachlorkohlenstoff, so fällt ein gelbes krystallines Ozonid aus. Die farblosen Mutterlaugen werden vorsichtig eingedampft und der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. Man erhält so äußerst wasserdampfflüchtige weiße Prismen vom Schmelzp. 132,5°, die unzweifelhaft dimeres Acetonsuperoxyd sind. Es muß also schon bei der Ozonisation eine Zersetzung eingetreten sein. Eine solche ist für Körper mit der Gruppierung $(CH_3)_2=C=CH$ schon öfter beobachtet worden, so beim Methylheptenon[2]) und beim Chrysanthemumsäuremethylester.[3])

---

[1]) R. Meyer, A. **219**, 240. [2]) Harries, A. **374**, 345.
[3]) Staudinger u. Ruzicka, H. **7**, 206.

Das Ozonid selbst läßt sich mit Wasser zu einem Körper verkochen, der aus Eisessig in weißen Nädelchen vom Schmelzp. 199° krystallisiert. Er zeigt keinerlei saure Eigenschaften und reduziert in der Wärme ammoniakalisches Silbernitrat. Mit Hydroxylaminchlorhydrat liefert er leicht ein Monoxim vom Schmelzp. 207°.

Die Analysen lassen auf die Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_6$ schließen. Das bedeutet, daß eine zweite Doppelbindung zwischen dem Kohlenstoffatom 7 und 8 der Seitenkette liegen muß, da wir von einem Körper $C_{22}H_{26}O_5$ ausgegangen sind. Von den sieben Kohlenstoffatomen der Seitenkette sind uns drei schon als Isopropylgruppe bekannt; die Substanz, die die übrigen vier enthält, muß sich in der gelben wäßrigen Mutterlauge von der Verkochung des Ozonides befinden, die Fehling und ammoniakalische Silberlösung stark reduziert. Mit Dinitrophenylhydrazin entsteht eine starke Fällung, die aber nicht zur Krystallisation zu bewegen ist. Man kann sich von der Natur der abgesprengten Kette folgende Vorstellung machen.

(II) $(H_3C)_2\overset{3}{C}=\overset{4}{C}H-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}(=O)-\overset{7}{C}H=\overset{8}{C}$.

Daß in der Seitenkette zwischen C_5 und C_6 noch eine dritte Doppelbindung steht, ist unmöglich. Es könnte dann bei der Kalischmelze des α-Mangostins niemals Isovaleriansäure entstehen. Diese muß vielmehr durch Verschiebung der an der Isopropylgruppe sitzenden Doppelbindung entstanden sein. Solche Wanderungen sind bei Kalischmelzen sehr allgemein.

Im Mangostin sind fünf Sauerstoffatome enthalten. Von diesen kann nur eines in der Seitenkette stehen, und zwar am Kohlenstoffatom 6. Anders ist die Entstehung von Isokapronsäure aus Hydromethylmangostin nicht zu verstehen.

Ich nehme einstweilen an, daß die eine der beiden Ketogruppen hier ihren Platz hat, und zwar deshalb, weil die einzige aliphatische Hydroxylgruppe, da sie mit Boracetanhydrid verestert werden kann, in 1,3 Stellung zu einer Ketogruppe stehen muß. Stände diese Hydroxylgruppe am Kohlen-

stoff 6, so käme die Ketogruppe an Kohlenstoff 8 zu stehen, was wegen der Doppelbindung nicht möglich ist.

Ist die Formel $C_{15}H_{14}O_6$ für das Ozonspaltstück richtig, so ist sie ebenfalls ein Beweis gegen die Formel $C_{17}H_{18}O_4$ für Methylmangostin. Denn aus einem solchen Körper kann durch Acetonabspaltung niemals ein Produkt von der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ entstehen.

Als Hauptergebnisse der zweiten Untersuchung über Mangostin sind folgende anzusehen:

Die Formel der beiden Mangostine wird auf Grund der analytischen Daten in $C_{21}H_{24}O_5$ umgeändert.

α-Mangostin besitzt eine leicht enolisierbare Carbonylgruppe und drei Doppelbindungen, von denen zwei in der Seitenkette liegen, während eine in einem Ring steht; dieser ist im Ozonidspaltstück $C_{15}H_{14}O_6$ enthalten.

Vermutlich ist im α-Mangostin eine Seitenkette gemäß der Formel II enthalten, wofür Abbauversuche durch Oxydation und Ozonisation sprechen.

Durch die Änderung der Formel für Mangostin ist sein Aufbau wesentlich komplizierter geworden, als bisher angenommen. Auch in seinem chemischen Verhalten bereitet es große Schwierigkeiten. Besonders unangenehm ist, daß es bisher nie gelang, den aromatischen Rest in irgendeiner Form zu fassen, obwohl besonders bei den Oxydationsversuchen eifrig nach einem Anhaltspunkt für ihn gesucht wurde.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für ihre Unterstützung zu größtem Dank verpflichtet, ebenso Herrn G. van Wijngaarden in Medan (Sumatra O. K.) für die liebenswürdige Beschaffung von Material.

Beschreibung der Versuche.

Bromid des α-Mangostin.

0,5 g α-Mangostin werden in 10 ccm Chloroform gelöst und allmählich so viel einer Lösung von 1 g Brom in 25 ccm Chloroform zugegeben, daß die Reaktion auf Jodkalistärkepapier auch nach einigem Stehen noch erhalten bleibt. Nachdem etwa zwei Drittel der nötigen Menge zugegeben ist, fällt allmählich ein orangerotes Pulver aus.

Nach beendeter Zugabe der Bromlösung wird noch 6 Stunden stehen gelassen, dann abgesaugt und über Paraffin getrocknet. Zur Reinigung wird am besten aus Methyläthylketon umkrystallisiert, aus dem das Bromid in hübschen orangeroten Nadeln erscheint, die bei 200° schwarz werden, aber keinen Schmelzpunkt zeigen.

3,217 mg Subst.: 1,538 mg Br (Spur Rückstand).

$C_{21}H_{24}O_5Br_4$ (676) Ber. Br 47,30 Gef. Br 47,81.

p-Nitrobenzoyl-mangostin.

0,5 g α-Mangostin werden in 3 ccm trockenem Pyridin gelöst und eine Lösung von 0,5 g p-Nitrobenzoylchlorid in 3 ccm Pyridin dazugegeben. Geringe Erwärmung, nach deren Abklingen noch eine Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt wird. Dann wird in viel Wasser gegossen und in Benzol aufgenommen. Die benzolischen Auszüge werden mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Soda ausgeschüttelt und über Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels krystallisiert man am besten aus einer Mischung von gleichen Teilen Benzol und Alkohol um. Gelbe feine Nädelchen vom Schmelzp. 147°, die in Alkohol und Äther schwer, leichter in Eisessig und gut in Benzol löslich sind.

5,218 mg, 4,599 mg Subst.: 12,32 mg, 10,88 mg CO_2, 1,80 mg, 1,77 mg H_2O. — 3,015 mg, 4,19 mg Subst.: 0,118 ccm (24°, 705 mm), 0,161 ccm (19°, 713 mm) N_2.

$C_{21}H_{22}O_5(C_7H_4O_3N)_2$ (654)

Ber.	C 64,19	H 4,62	N 4,28
Gef.	„ 64,39, 64,52	„ 3,86, 4,31	„ 4,17, 4,00.

Erschöpfende Acetylierung von α-Mangostin.

5 g α-Mangostin, 1 g Na-Acetat und 50 g Acetanhydrid werden 5 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird vom auskrystallisierten Na-Acetat abgesaugt und das überschüssige Acetanhydrid im Vakuum weggenommen. Beim Aufnehmen des Rückstandes in Äther scheiden sich 3 g Substanz als weiße Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 133—134° schmelzen.

Die ätherischen Mutterlaugen werden mit 2 n Natronlauge ausgeschüttelt, über Pottasche getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigen die so erhaltenen Krystalle den Schmelzp. 122°. Sie geben aber beim Mischschmelzpunkt mit dem Körper vom Schmelzp. 133—134° keine Depression.

5,120 mg Subst. (Schmelzp. 122°): 12,555 mg CO_2, 2,72 mg H_2O.

$C_{27}H_{30}O_8$ (482) Ber. C 67,19 H 6,27 Gef. C 66,88 H 5,95.

(Vgl. auch die Werte eines Körpers vom Schmelzp. 117° in der letzten Mitteilung.)

Zur Klärung der Verhältnisse wurden 5,0 g α-Mangostin, 1,0 g Na-Acetat und 50 g Acetanhydrid 70 Stunden am Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt und etwas fluoresciert. Vom auskrystallisierten Na-Acetat wird nach dem Erkalten abgesaugt und das überschüssige Acetanhydrit im Vakuum entfernt. Dann wird in Äther aufgenommen, dreimal mit 2 n NaOH ausgeschüttelt und dann zweimal mit Wasser. Schon dabei tritt Krystallisation ein. Ausbeute 3,8 g, die nach dem Umkrystallisieren bei 132° schmelzen.

4,071 mg Subst.: 10,04 mg CO_2, 2,19 mg H_2O.

$C_{27}H_{30}O_8$ (482) Ber. C 67,19 H 6,27 Gef. C 67,26 H 6,02.

Zur Verseifung und Acetylbestimmung wurde zunächst die Schöpfsche Methode[1]) angewandt, die aber keine brauchbaren Ergebnisse zeitigte.

Es wurden dann 0,5490 g, 0,4130 g Substanz mit 5 g festem Bariumhydroxyd und 30 ccm Wasser 1 bzw. 2 Stunden am Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen mit starker Phosphorsäure angesäuert und die gebildete Essigsäure im Paraffinbad bis fast zur Trockne des Rückstandes abdestilliert und nach erneuter Zugabe von Wasser nochmals destilliert.

Die Destillate verbrauchten 30,7 ccm und 24,1 ccm n/10 KOH. Berechnet für Triacetylmangostin (482) 34,05 und 25,7 ccm.

Hydrierung von α-Mangostin.

Genau 1,0 g α-Mangostin (Schmelzp. 180°) werden in 40 ccm stabilem Eisessig gelöst und zu einem vorher in Eisessig reduzierten Platinoxydkatalysator nach Adams und Shriner gegeben. Es werden 168 ccm (red.) Wasserstoff aufgenommen; berechnet für drei Doppelbindungen 189 ccm. Das Hexahydromangostin bildet eine nichtkrystallisierende braune Schmiere (vgl. Abhandlung 1).

---

[1]) C. Schöpf u. Heuk, A. **459**, 268.

Hydrierung von Methylmangostin.

0,7 g Methylmangostin (Schmelzp. 123°) werden in 40 ccm stabilem Eisessig gelöst, zu vorher völlig reduziertem Pt-Oxyd in 10 ccm Eisessig gegeben und hydriert. Es werden rasch 120 ccm (red.) aufgenommen, statt der für drei Doppelbindungen berechneten 127 ccm. In einem zweiten Versuch verbrauchen 1,0 g Subst. 158 statt 182 ccm Wasserstoff.

Zur Aufarbeitung wird der größte Teil des Eisessig im Vakuum entfernt. Es krystallisieren dann schön gelbgrüne Prismen vom Schmelzpunkt 106° aus, die mit denen durch Methylierung von Hydromangostin erhaltenen identisch sind (vgl. Abhandlung I).

5,170 mg, 4,383 mg, 4,582 mg Subst.: 13,380 mg, 11,30 mg, 11,82 mg CO_2, 3,64 mg, 2,96 mg, 3,06 mg H_2O.

$C_{22}H_{30}O_5$ (374)

Ber. C 70,54 H 8,08

Gef. „ 70,58, 70,31, 70,35 „ 7,88, 7,56, 7,47.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoff nach Zerewitinoff erfolgte in Isoamyläther. 0,1435 g gaben 9,19 ccm Methan (Normalbedingungen), berechnet für $C_{22}H_{30}O_5$ 8,58 ccm.

Hydrierung von α-Triacetylmangostin.

1,0 g Substanz (Schmelzp. 132°) werden in 20 ccm stabilem Eisessig gelöst zu reduziertem Platinoxyd in 10 ccm stabilem Eisessig gegeben. Es werden rasch 114 ccm Wasserstoff aufgenommen; berechnet für drei Doppelbindungen 139 ccm.

Das Hydrierungsprodukt wird im Vakuum vom Eisessig befreit und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße Nadeln, die bei 123—124° schmelzen.

4,499 mg, 4,521 mg, 3,862 mg Subst.: 11,02 mg, 11,10 mg, 9,45 mg CO_2, 2,67 mg, 2,71, 2,22 mg H_2O.

$C_{27}H_{32}O_8$ (484)	Ber. C 66,91	H 6,66	
$C_{27}H_{36}O_8$ (488)	„ „ 66,26	„ 7,42	
	Gef. „ 66,80, 66,96, 66,74	„ 6,64, 6,71, 6,43.	

Der Körper verhält sich gegen Permanganat und Brom gesättigt.

α-Mangostin und Benzopersäure.

0,4348 g α-Mangostin werden in 10 ccm absolutem Äther gelöst und mit 60 ccm einer ätherischen Benzopersäurelösung, deren Gehalt einen Verbrauch von 84,48 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat entspricht, übergossen. Dann wird drei Tage im Eisschrank stehen lassen, wobei sich die Ätherlösung braun färbt und ein geringer weißer Niederschlag ausfällt.

Nun wird mit Jodkali versetzt und titriert. Es werden 9,30 ccm $^n/_{10}$-Natriumthiosulfat verbraucht. Da die eingesetzte Menge 84,48 ccm Thiosulfat entsprach, so hat die angegebene Mangostinmenge eine 75,18 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat entsprechende Menge Benzopersäure verbraucht. Es berechnet sich für drei Doppelbindungen 73,2 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat. Eine Kontrolle von Benzopersäurelösung veränderte in der Versuchszeit ihren Titer nicht.

Nitrierung von Hydromethyl-mangostin.

0,3 g Substanz werden im Schliffkölbchen 15 Minuten mit Salpetersäure (1,1) am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird von der auf der Flüssigkeit sich absetzenden harten braunen Schmiere abgegossen und diese im Mörser mit Wasser gründlich verrieben. Dann wird abgesaugt, mit viel Wasser nachgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 0,3 g, die aus Alkohol in gelben Nädelchen vom Schmelzp. 127° krystallisieren. In 2 n Natronlauge ist der Körper unlöslich.

6,019 mg, 6,566 mg, 2,972 mg Subst.: 0,187 ccm (18°, 713 mm), 0,196 ccm (20°, 726 mm), 0,076 ccm (13°, 766 mm) N_2.

$C_{22}H_{29}O_7N$ (419) Ber. N 3,34 Gef. N 3,42, 3,32, 3,07.

Oxydation von Hydromethylmangostin mit Chromsäure.

1,0 g Hydromethylmangostin wird auf dem siedenden Wasserbad am Rückfluß mit 15 ccm stabilem Eisessig in Lösung gebracht; nach Maßgabe der Reaktion wird eine Lösung von 6 g Chromsäure in 4 ccm Wasser und 20 ccm Eisessig dazugegeben.

Nach sechsstündigem Erhitzen wird der Eisessig i. V. unter Benutzung einer Widmerspirale soweit als möglich entfernt. Der Rückstand wird in etwas 2 n Schwefelsäure aufgenommen und 8 Stunden im Apparat extrahiert.

Der Ätherauszug wird mit Soda ausgeschüttelt und die Neutralbestandteile mit Pottasche getrocknet. Sie bilden nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wenig eines angenehm ketonartig riechenden hellbraunen Öles, das aber nicht zur Krystallisation zu bringen ist. Auch das Semikarbazon des Öles krystallisiert nicht.

Die sauren Bestandteile werden aus den Sodaextrakten mit verdünnter Schwefelsäure freigemacht und mit Äther im Apparat 3 Stunden extrahiert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und dem Verdampfen des Äther wird in einem kleinen (etwa 3 ccm fassenden) Kölbchen mit angeschmolzener Widmerspirale zunächst der restliche Eisessig i. V. entfernt. Dann wird das ganze Kölbchen mitsamt der Spirale in ein siedendes Wasserbad getaucht, wodurch im Verlauf von 2 Stunden 0,1 g einer höheren Fettsäure überdestillieren.

Zu ihrer Identifizierung wird sie durch 10stündiges Erhitzen mit Anilin auf 180° im zugeschmolzenen Röhrchen in das Anilid verwandelt, das destilliert und dann aus Ligroin umkrystallisiert wird. Schmelzp. 111,5°. Das Anilid erweist sich durch den Mischschmelzpunkt mit *Isokapronsäure-anilid* identisch. Mit Isovaleranilid gibt es beim Mischschmelzpunkt starke Depression.

5,832 mg Subst.: 0,393 ccm N_2 (20°, 766 mm).
$C_{12}H_{17}NO$ (191) Ber. N 7,33 Gef. N 7,40.

Oxydation von α-Mangostin und Methylmangostin mit Permanganat in der Kälte.

3,0 g α-Mangostin werden in 200 ccm reinstem toluol- und thiophenfreiem Benzol gelöst und auf der Maschine 20 Stunden mit einer Lösung von 25 g Kaliumpermanganat und 40 g calcinierter Soda in 2 Liter Wasser geschüttelt. Am Anfang steigt dabei die Temperatur auf etwa 40°. Nach Schluß des Schüttelns wird mit konz. Phosphorsäure vorsichtig angesäuert. Kein Geruch nach Fettsäuren. Dann wird mit Perhydrol das überschüssige Permanganat und der Braunstein entfärbt.

Nach Abtrennen der benzolischen Schicht, die nur sehr wenig eines stark riechenden Neutralkörpers enthält, wurde die wäßrige Lösung i. V. unter Vorlage von Lauge (diese nimmt nichts auf) auf 700 ccm eingeengt und dann zwei Tage mit Äther, der sich schwach gelb färbt, im Apparat extrahiert.

Nach der Extraktion wird der Äther zweimal mit je 5 ccm gesättigtem Bicarbonat, dann zweimal mit je 5 ccm

2 n-Natronlauge ausgezogen[1]), schließlich über Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Es hinterbleiben keine neutralen Bestandteile.

Die Bicarbonatauszüge werden angesäuert, ausgeäthert und das Lösungsmittel nach dem Trocknen mit Chlorcalcium verdampft. Es hinterbleiben 0,25 g einer hellbraunen Schmiere, die rasch durchkrystallisiert. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und auf Ton abgepreßt. Besser und sofort analysenrein erhält man die Substanz, wenn man die Schmiere vor der Krystallisation sofort mit Petroläther (Siedep. 50—80°) auskocht. Sie krystallisiert dann aus dem Petroläther in schönen Prismen vom Schmelzp. 78°, die sich durch Analyse und Mischschmelzpunkt als *α-Oxyisobuttersäure* erweisen.

3,129 mg Subst.: 5,260 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

$C_4H_8O_3$ (104)	Ber.	C 46,13	H 7,75
	Gef.	„ 45,85	„ 7,51.

Der Körper gibt mit Eisenchlorid die für α-Oxysäure charakteristische Gelbfärbung.

2,5 g Methylmangostin wurden auf die gleiche Weise behandelt. Nur wurde statt 20 Stunden wegen der schwereren Angreifbarkeit 48 Stunden oxydiert und nach Zugabe von überschüssigem Perhydrol zwei Tage stehen lassen. Auch bei diesem Versuch konnte nur α-Oxyisobuttersäure vom Schmelzp. 78° isoliert werden.

Ozonisation von Methylmangostin.

1,5 g Methylmangostin werden in 30 ccm reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und unter Eiskühlung so lange Ozon eingeleitet (weites Einleitungsrohr!), bis Ozon am Ende der Apparatur nachgewiesen werden kann. Das Ozonid des Methylmangostin fällt als schön gelber Niederschlag aus, der abgesaugt wird. Ausbeute fast quantitativ. Eine Probe des Ozonids gibt bei längerem Stehen mit Wasser Titanschwefelsäurereaktion.

---

[1]) Die Laugenauszüge hinterlassen nach der Aufarbeitung durch Ansäuern und Ausäthern wenig braunes Öl.

Die farblosen Mutterlaugen des Ozonides hinterlassen beim langsamen Abdunsten wenig gelbe Schmiere, die mit viel Krystallen durchsetzt sind. Beim Überblasen von Wasserdampf destillieren spielend leicht hübsche farblose Prismen, die auf dem Spatel in der Flamme heftig verpuffen und nach dem Umlösen aus Alkohol bei 132,5° schmelzen. Es handelt sich um *dimeres Acetonsuperoxyd.*

Das Ozonid selbst wird zu seiner Zersetzung 2 Stunden mit Wasser auf dem Wasserbad am Rückfluß erwärmt, wobei es allmählich schmutzig weiß wird. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 1,15 g. Die Ausbeute ist unter Zugrundelegung der Formel $C_{15}H_{14}O_6$ bei allen Versuchen quantitativ. Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 199°, die in Alkohol und Äther schwer löslich sind und von 2 n Natronlauge nicht aufgenommen werden. Auch das reinste Präparat reduziert in der Hitze ammoniakalische Silberlösung. Mit Diazomethan keine Reaktion. Brom wird nicht entfärbt, wohl aber Kaliumpermanganat in soda-alkalischer Lösung.

5,039 mg, 4,610 mg Subst.: 11,325 mg, 10,435 mg CO_2, 2,11 mg, 1,96 mg H_2O.

$C_{15}H_{14}O_6$ (290)	Ber.	C 62,05	H 4,86
	Gef.	„ 61,39, 61,97	„ 4,69, 4,76.

Zur *Darstellung des Oxims* werden 0,5 g Substanz, 0,5 g Hydroxylamin-HCl und 0,5 g Na-Acetat in 10 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wird im Schütteltrichter mit viel Wasser gefällt, ausgeäthert und mit Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äther hinterbleiben 0,3 g hellbraune Schmiere, die beim Anreiben mit wenig absolutem Äther rasch weiß, körnig und filtrierbar wird. Aus Eisessig weiße Nädelchen vom Schmelzpunkt 207°, die sich in 2 n Natronlauge spielend mit gelber Farbe lösen und aus dieser Lösung mit Kohlensäure wieder gefällt werden. In Alkohol und Essigester sehr schwer, in Eisessig leichter, in Pyridin spielend löslich.

4,361, 5,752 mg Subst.: 0,178, 0,256 ccm N_2 (17,5°, 702, 21°, 717 mm).

$C_{15}H_{15}O_6N$ (305) Ber. N 4,59 Gef. N 4,42, 4 87.

Das gelbe Filtrat von der Verkochung des Ozonides reduziert Fehling und ammoniakalisches Silbernitrat sehr stark. Mit Wasserdämpfen ist nichts flüchtig. Dinitrophenylhydrazin gibt eine Fällung, die aber nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Über die Konstitution der *ortho*-Oxyazokörper;

von *K. v. Auwers* und *E. Wolter*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 16. März 1931.)

In seiner Mitteilung „Über eine Umlagerung von Naphtochinon-phenylhydrazonen“[1]) kommt Willstätter auf die alte Frage nach der Konstitution der Oxyazokörper zurück und erinnert an den von ihm aufgestellten Satz: „β-Benzolazo-α-naphtol und α-Benzolazo-β-naphtol und ihre Derivate sind *nicht* nach einem und demselben Schema zu interpretieren.“[2]) Die Richtigkeit dieses Satzes war von Auwers und Eisenlohr[3]) bestritten worden, jedoch betont Willstätter, daß ihre Nachprüfung der Versuche von ihm und Parnas unzureichend geblieben, und in einigen zwanzig Jahren keine Entscheidung erbracht worden sei, ob in dem strittigen Falle — es handelte sich in erster Linie um das Kondensationsprodukt eines Dichlor-amphi-naphtochinons mit Benzoyl-phenylhydrazin — die Azoform vorliege, und ob wirklich in allen Fällen nur die Azoformen der Oxyazofarbstoffe existieren.

Der eine von uns hat damals die Versuche nicht fortgesetzt, weil er auf Grund ausgedehnter, mit verschiedenen Mitarbeitern

[1]) Willstätter, Ulbrich, Pogány u. Maimeri, A. **477**, 161 (1930).

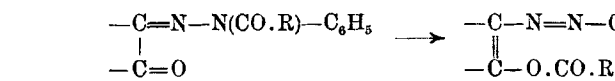
[2]) Willstätter u. Parnas, B. **40**, 3974 (1907).

[3]) B. **41**, 415 (1908).

ausgeführter Untersuchungen[1]) die Frage für genügend geklärt ansah. Das Erscheinen der oben genannten Arbeit hat uns jedoch veranlaßt, uns nochmals mit dem Problem zu beschäftigen.

Daß im allgemeinen die aromatischen Oxyazokörper, mögen sie *ortho-*, *meta-*, *para-* oder sonstige Derivate sein, *Phenole* sind, wird heute nicht mehr bezweifelt und auch von Willstätter ausdrücklich anerkannt. Auf der anderen Seite ist im Laufe der Zeit immer schärfer erkannt worden, daß bei diesen Verbindungen Tautomerieerscheinungen möglich sind; namentlich Borsche hat in einer Reihe von Arbeiten[2]) wertvolles Material hierfür beigebracht. Allerdings ist es bisher noch nicht gelungen, irgendeine dieser Substanzen in den beiden denkbaren Formen, der benzoiden und der chinoiden, zu erhalten; insbesondere hat man in der Regel die chinoiden Formen nicht in Substanz isoliert, sondern nur aus dem Verlauf gewisser Reaktionen auf ihr vorübergehendes Bestehen geschlossen. Erst wenn das bewegliche Wasserstoffatom durch ein Radikal ersetzt wird, kann es zur Bildung beständiger isomerer O- und N-Derivate kommen, jedoch geschieht dies nicht in allen Fällen. So bietet zwar die Gewinnung von O- und N-*Alkyl*verbindungen weder in der *ortho-* noch in der *para*-Reihe Schwierigkeiten, dagegen kennt man entsprechende isomere *Acyl*derivate bisher lediglich in der *para*-Reihe, während die *ortho*-Verbindungen nur in einer Form auftreten.

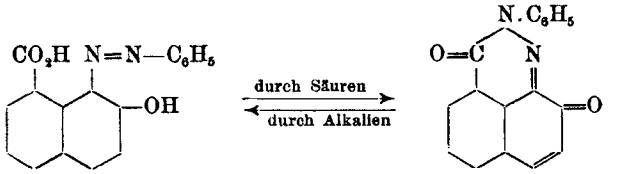
Untersuchungen am *Phenyl-azo-p-kresol* und am *2-Phenyl-azo-1-naphtol* haben gezeigt, daß diese beständigen *ortho*-Acylverbindungen *O-Ester* sind. Sie entstehen entweder direkt durch Acylierung der freien Oxy-azokörper oder durch freiwillige Umlagerung der isomeren N-Acyl-chinon-phenylhydrazone nach dem Schema:



[1]) Literatur, vgl. Willstätter und Mitarbeiter, A. **477**, 167, Anm. 2 (1930).

[2]) Erste: A. **334**, 143 (1904); bisher letzte: A. **472**, 201 (1929).

Den Anlaß zu dieser Umwandlung bildet das Streben der hydroaromatischen Substanz, in den stabileren Zustand des aromatischen Systems überzugehen. Nur wenn der Säurerest in seiner Bewegungsfreiheit gehemmt ist, bleibt das chinoide Gebilde erhalten. Dies ist nach Willstätters Forschungen beim *Lactam* der *α-Naphtochinon-phenylhydrazon-5-carbonsäure* der Fall. Zwischen ihm und der zugehörigen freien Säure bestehen die Beziehungen



Wie Willstätter dieser Säure die Struktur einer Azoverbindung erteilt, so erklärt er auch ihr *Nitril* für „zweifellos azoid". Damit wird aber bereits die Allgemeingültigkeit der These aufgehoben, nach der die Derivate des α-Phenyl-azo-β-naphtols anders konstituiert sein sollten als die des β-Phenyl-azo-α-naphtols. Es bleibt also nur zu untersuchen, ob der Satz für die Verbindungen zutrifft, die zu seiner Aufstellung geführt haben, d. h. das *1-Phenyl-azo-2-naphtol* und sein *5-Chlor-6-oxy-Derivat* samt ihren Acylverbindungen.

Zur Entscheidung von Strukturfragen im Bereich der Tautomerie haben sich physikalisch-chemische Methoden vielfach besonders wertvoll erwiesen. Daß dies im Falle der Oxy-azokörper nicht in gleichem Maß behauptet werden kann, wurde früher kurz dargelegt.[1]) Im besonderen wurde gezeigt, daß die Schlüsse, die Tuck[2]) aus der Vergleichung der *Absorptionsspektren* von Oxyazoverbindungen im Ultraviolett gezogen hat, nicht haltbar sind. Ob die absorptiometrische Methode nach ihrer inzwischen erfolgten weiteren Entwicklung imstande sein wird, ein sicheres Urteil über den Bau jener komplizierten Körper abzugeben, sei vorläufig dahingestellt.

Wir haben zunächst geprüft, ob die uns näher liegende *spektrometrische* Methode hier etwas auszusagen vermag. Daß sie sich bei einfachen Oxyazoverbindungen bewährt, wurde vor einiger Zeit mitgeteilt.[3])

Für die Anwendung der Spektrochemie auf Oxyazoderivate der Naphtalinreihe sind allerdings die Bedingungen wenig günstig. Denn

[1]) A. **360**, 19ff. (1908). [2]) Soc. **91**, 449 (1907).
[3]) Auwers u. Heimke, B. **61**, 1032ff. (1928).

wegen der verhältnismäßig hohen Schmelzpunkte dieser Substanzen ist man auf die Untersuchung von Lösungen angewiesen, die noch dazu in manchen Fällen nicht von der wünschenswerten Konzentration hergestellt werden konnten. Auch erlaubte die starke Färbung der Lösungen im allgemeinen nur die Messung von H_α und He; vereinzelte Messungen von H_β sind so unsicher, daß sie nicht berücksichtigt worden sind.

Aus den Beobachtungen berechnen sich die in der folgenden Tabelle zusammengestellten spezifischen Exaltationen des Brechungsvermögens der untersuchten Verbindungen, denen für Vergleichszwecke die bereits

Tabelle I.

Nr.	Substanz	Lösungsmittel	t^0	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$
1	Azobenzol[1]	Chinolin	19,45	+ 3,10	+3,45
2	o-Oxy-azobenzol[1]	Chinolin	18,7	+ 4,21	+4,98
3	p-Oxy-azobenzol[1]	„	17,7	+ 4,76	+5,56
4	Acetat des p-Oxy-azobenzols .	„	17,6	+ 2,71	+3,08
5	Benzoat des p-Oxy-azobenzols .	„	17,6	+ 2,62	+2,93
6	Acetyl-phenylhydrazon des p-Benzochinons	Chinolin	17,6	+ 4,11	+4,73
7	Benzoyl-phenylhydrazon des p-Benzochinons	„	17,6	+ 3,65	+4,18
8	2-Phenyl-azo-naphtalin . . .	α-Methylnaphtalin	12,8	+ 5,11	+5,71
9	1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalins[2]	Chinolin	17,7	+10,64	—
10	Acetat des 1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalins[2]	„	19,65	+ 4,31	+4,90
11	Benzoat des 1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalins[2]	„	99,6	+ 3,22	+3,89
12	2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalin .	Chinolin	17,2	+ 7,96	+7,52
	desgl. .	α-Methylnaphtalin	18,0	+ 8,00	+7,75
13	Acetat des 2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins	Chinolin	17,2	+ 3,41	+3,25
14	Benzoat des 2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins	„	17,7	+ 3,40	+3,34
15	4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalin .	Chinolin	22,1	+ 6,20	—
16	Acetat des 4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins	„	21,6	+ 3,64	+4,27
17	Benzoat des 4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins	„	21,6	+ 3,37	+3,94

[1]) Auwers u. Heimke, B. **61**, 1032 (1928).
[2]) Mittelwerte.

früher ermittelten E Σ-Werte für das Azobenzol und dessen *ortho*- und *para*-Oxyderivat beigefügt sind. Bei höherer Temperatur wurde nur das Benzoat des 1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalins untersucht; an seinen Werten muß eine Korrektur von — 0,3 vorgenommen werden, um sie vergleichbar zu machen.

Vergleicht man die Zahlen der Tabelle miteinander, so erkennt man, daß sie fast sämtlich gut zueinander und zu den für die Körper angenommenen Formeln passen. Die schon an sich hohen Exaltationen des Azobenzols werden durch *ortho*- oder *para*-ständiges Hydroxyl noch kräftig gesteigert, erleiden aber bei den Estern einen starken Rückgang. In der Naphtalin-Reihe ist das Bild in seinen Grundzügen das gleiche, nur sind alle Zahlen höher, da Naphtalin-Derivate ganz allgemein ein wesentlich größeres Brechungsvermögen besitzen als entsprechende Abkömmlinge des Benzols. Während aber beim 4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalin (Nr. 15) und dessen Estern auch im einzelnen das Zahlenverhältnis ähnlich wie beim p-Oxy-azobenzol und dessen Acylderivaten ist, erscheint in den Gruppen des 1,2- und 2,1-Oxybenzol-azo-naphtalins das Verhältnis durch die überraschende Höhe der spezifischen Exaltationen der beiden Stammsubstanzen gestört. Diese Werte sind das einzig Auffallende in dem ganzen Zahlenmaterial. An der Richtigkeit der Beobachtungen ist beim α-Phenyl-azo-β-naphtol (Nr. 12) kaum zu zweifeln. Der für das isomere α-Naphtol-Derivat (Nr. 9) gefundene Wert ist unsicher und möglicherweise zu hoch, denn da nur sehr verdünnte Lösungen untersucht werden konnten, wirken sich kleine Beobachtungsfehler bei der Berechnung stark aus. Auch war die Linie H_α, die allein gemessen werden konnte, nur schlecht zu erkennen. Daß aber auch der wahre Wert für E Σ_α ungewöhnlich hoch sein wird, ist nicht zu bezweifeln.

Es fragt sich nun, ob etwa diese Werte darauf hindeuten, daß die fraglichen Körper *Chinon-phenylhydrazone* sind. Vorweg sei bemerkt, daß sich für alle unter Nr. 9—17 verzeichneten Substanzen etwas höhere spezifische Exaltationen ergeben, wenn man den Rechnungen die Hydrazonformeln zugrunde legt.

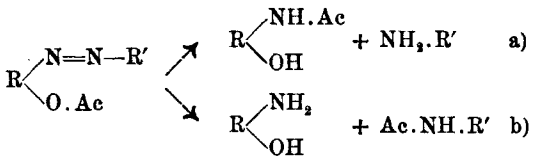
Die Tatsache, daß in der Reihe des Benzols die Hydrazon-Derivate Nr. 6 und 7 beträchtlich höhere spezifische Exaltationen besitzen als die isomeren Azoverbindungen Nr. 4 und 5, könnte zu der Folgerung verleiten, daß dies auch bei den Derivaten der beiden *ortho*-Benzol-azo-naphtole und bei diesen selber der Fall sein müsse. Dieser Schluß wäre jedoch irrig. Man braucht nur die Strukturformeln der einzelnen Benzol- und Naphtalinderivate in bezug auf die in ihnen vorkommenden Konjugationen miteinander zu vergleichen, um zu erkennen, daß die Verhältnisse gänzlich verschieden sind[1]), und man nichts Sicheres über die vermutliche Höhe der Exaltationen von Hydrazon-Derivaten der Naphtalinreihe voraussagen kann.

[1]) Aus Gründen der Raumersparnis sehen wir davon ab, dies hier an Hand der Formeln ausführlich darzulegen.

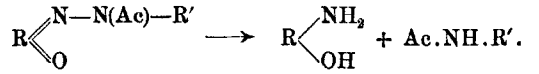
Wodurch die hohen $E\Sigma$-Werte der beiden *ortho*-Benzol-azo-naphtole bedingt sind, läßt sich vorläufig nicht erklären. Wichtig ist, daß die Erscheinung bei beiden Substanzen auftritt, denn dies spricht dafür, daß beide Verbindungen gleichartig gebaut sind. Nun ist aber das β-Phenyl-azo-α-naphtol als Azokörper erkannt worden; folglich wird man auch das Isomere in die gleiche Körpergruppe einreihen müssen. Verstärkt wird dieser Schluß durch die Ähnlichkeit der spezifischen Exaltationen, die bei den Estern aller drei untersuchten Phenyl-azo-naphtole zutage tritt.

Wenn wir somit auch glauben, in dem Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung eine Stütze für die von uns vertretene Auffassung der fraglichen Verbindungen erblicken zu dürfen, so verkennen wir doch nicht, daß ihm keine durchschlagende Beweiskraft zukommt. Wir haben uns daher bemüht, auch auf rein chemischem Wege eine Entscheidung herbeizuführen.

Die Grundlage des früher gegebenen Beweises für die Konstitution der Oxyazokörper bildete die Feststellung, daß bei der reduktiven Spaltung O-Acyl-derivate nach dem Schema



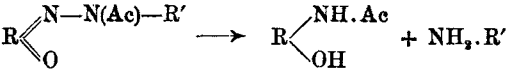
zerfallen, während N-Acylverbindungen lediglich zwei Spaltstücke liefern:



Es ergab sich dabei, daß im ersten Falle die Spaltung ganz überwiegend in der unter b) verzeichneten Weise zu verlaufen pflegt, also zu denselben Produkten führt wie die Reduktion eines N-Acyl-derivates. Die Entscheidung darüber, ob ursprünglich eine O- oder eine N-Verbindung vorgelegen habe, hing somit von dem Auftreten oder Fehlen der Substanzen unter a ab, und man hatte vor allem auf das Vorhandensein von freier aromatischer Base, meist Anilin, zu prüfen.

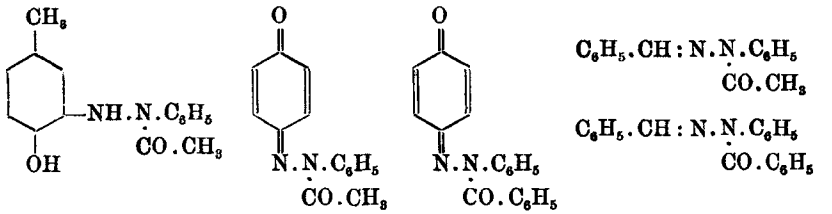
Voraussetzung für die Beweiskraft dieser Versuche ist,

daß eine Verschiebung des Acyls von dem einen zum andern Stickstoffatom im Sinne der Formeln



nicht stattfindet. Sie ist aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich, da der Vorgang die Wanderung eines Säurerestes von einem stärker basischen Stickstoffatom zu einem schwächer basischen bedeuten würde, was den bisherigen Erfahrungen widerspricht. Außerdem wurde in mehreren Fällen festgestellt, daß bei der reduktiven Spaltung solcher N-Acylverbindungen keine Spur des so leicht nachweisbaren Anilins auftritt.

Da trotzdem von anderer Seite[1]) die Möglichkeit einer solchen Wanderung in Betracht gezogen wird, war es geboten, die Frage nochmals experimentell zu prüfen. Wir haben zu diesem Zweck folgende 5 Körper reduktiv gespaltet:

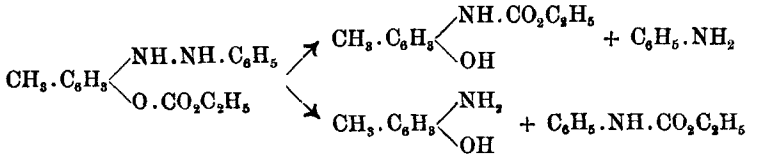


In allen Fällen wurde *keine Spur von Anilin* gefunden; die Reaktionsprodukte waren *Acet-* oder *Benz-anilid* neben *o-Amino-p-kresol* oder *p-Amino-phenol* oder *Benzylamin*. Besonders beachtenswert ist, daß auch bei der Reduktion der Acyl-phenylhydrazone des Benzaldehyds keine Verschiebung des Säurerestes stattfindet, obwohl in diesen Fällen das benachbarte Stickstoffatom zum Bestandteil einer weit stärkeren Base wird. Man muß daher, so lange nicht in irgendeinem Falle das Gegenteil erwiesen werden sollte, an dem Satz festhalten, daß aus einem N-Acylderivat der besprochenen Art bei der reduktiven Spaltung kein freies aromatisches Amin entstehen kann.

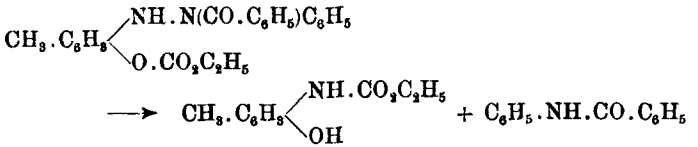
---

[1]) Pogány, Diss. Zürich, 1909, S. 27, 31; Ulbrich, Diss. Zürich 1913, S. 21.

Da sich bei Untersuchungen über Wanderungen von Säureresten bei Pyrazolen und verwandten Verbindungen in manchen Fällen die *N-Carbonsäureester* als besonders geeignete Objekte erwiesen hatten, suchten wir sie auch für die Zwecke dieser Arbeit zu verwerten. Vorversuche wurden mit dem *Phenylazo-p-kresol* angestellt. Durch vorsichtige Reduktion läßt sich der durch Einwirkung von Chlorameisensäureäthylester erhältliche Kohlensäureester in den alkaliunlöslichen Ester einer Hydrazoverbindung verwandeln. Wie Benzoyl und im Gegensatz zu Acetyl bleibt also der Säurerest am Sauerstoff haften. Dementsprechend verlief die reduktive Spaltung in folgender Weise:



Benzoylierung des Hydrazoesters führte zu einem O,N-Diacylderivat, dessen Struktur sich aus seinen beiden Spaltprodukten eindeutig ergab:

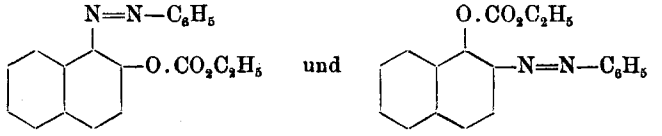


Diese Versuche bestätigen in jeder Hinsicht die früheren Erfahrungen.

Die Übertragung dieser Versuche auf die beiden *ortho-Phenyl-azonaphtole* gelang leider nicht. Zwar ließen sich aus ihnen nach der Pyridinmethode die *Carbonsäureester* ohne Schwierigkeit gewinnen, aber schon der nächste Schritt, die Reduktion zu den entsprechenden Hydrazoverbindungen, glückte nicht, denn es traten dieselben Schwierigkeiten wie bei ähnlichen früheren Versuchen auf, indem die entstehenden Hydrazokörper einerseits sich mit größter Leichtigkeit wieder oxydierten, andererseits in ihre Spaltprodukte zerfielen. Vermutlich handelt es sich dabei um eine regelrechte Disproportionierung nach bekannten Mustern.

Beachtenswert ist, daß diese Vorgänge sich beim α- und beim β-Naphtol-Derivat in der gleichen Weise abspielen. In

beiden Fällen tritt *Anilin* auf, zu dem als zweites Spaltstück der N-*Carbonsäureester* des betreffenden *Amino-naphtols* oder die entsprechende *Anhydrobase* gehören, wie durch Stickstoffbestimmungen festgestellt wurde. Auf die Reingewinnung dieser Substanzen haben wir verzichtet, ebenso auf die reduktive Spaltung der ursprünglichen Carbonsäureester unter energischeren Bedingungen, denn die mitgeteilten Beobachtungen beweisen bereits hinreichend, daß diesen Verbindungen die Formeln



zukommen. Der Schluß auf die Konstitution der Stammkörper ergibt sich von selbst.

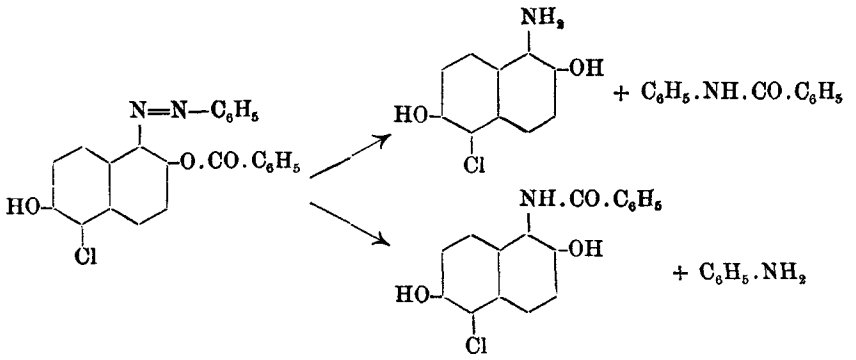
Die Spaltung der *Benzoylverbindungen* der beiden *Phenylazo-naphtole* ist schon früher mit dem gleichen Ergebnis durchgeführt worden, doch wurde seinerzeit das Mengenverhältnis der einzelnen Spaltstücke nicht bestimmt. Wir haben dies nachgeholt, indem wir je 4 g der isomeren Benzoyl-phenylazo-naphtole unter gleichen Bedingungen in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig reduzierten und die Reaktionsgemische nach demselben Schema auf die einzelnen Spaltprodukte verarbeiteten. Eine Übersicht über die Ergebnisse gibt die folgende Zusammenstellung:

Es wurden erhalten aus	α-Naphtol-Derivat	β-Naphtol-Derivat
Anilin	0,43 g	0,18 g
Benzanilid	0,65	0,55
freies Amino-naphtol	0,3	0,57
Benzoyl-amino-naphtol	1,6	1,2

Da im einen Fall nur etwa 63 Proc., im andern 75 Proc. der Reduktionsprodukte gefaßt worden sind, kann in Wirklichkeit das Mengenverhältnis der einzelnen Substanzen zueinander etwas anders gewesen sein. Aber die Zahlen zeigen doch klar und deutlich, daß beide Prozesse die Reduktion eines *O-Benzoylderivates* darstellen, denn wenn, wie oben mitgeteilt, N-Acyl-

phenylhydrazone bei der reduktiven Spaltung weder Anilin noch das Acylderivat des anderen Spaltproduktes liefern, so muß es als ausgeschlossen bezeichnet werden, daß sich die hier gefundenen Mengen von Anilin und Benzoyl-aminonaphtol durch Spaltung eines Naphtochinon-benzoyl-phenylhydrazons gebildet haben könnten.

Zum Schluß haben wir nochmals das von Willstätter und Parnas dargestellte *Benzoylderivat* des *1-Phenyl-azo-2,6-dioxy-5-chlor-naphtols* reduktiv gespaltet. Wie aus den Angaben im experimentellen Teil zu ersehen ist, wurde, wie früher, *Anilin* mit Sicherheit nachgewiesen und in Form von Benzanilid zur Wägung gebracht. Das dem Anilin entsprechende Spaltstück, das *N-Benzoylderivat* eines *Dioxy-chlor-naphtylamins* oder die zugehörige *Benzenylverbindung*, haben wir nicht in reinem Zustand isoliert, seine Anwesenheit aber dadurch dargetan, das wir das sorgfältig von etwa beigemengtem Benzanilid befreite Produkt durch Erhitzen mit Salzsäure verseiften und die dabei entstandene Benzoesäure isolierten. Von dem zweiten Paar der Spaltstücke wurde *Benzanilid* in reinem Zustand isoliert, dagegen das *Naphtylamin-Derivat*, das sich bereits durch Oxydation verändert hatte, nicht weiter untersucht. Aus den gewogenen Mengen der einzelnen Produkte berechnet sich, daß der Spaltungsprozeß



zu 61 Proc. nach dem oberen und zu 7 Proc. nach dem unteren Schema verlaufen ist. Verteilt man die durch die Trennungsoperationen und das Umkrystallisieren entstandenen Verluste

ungefähr im gleichen Verhältnis auf die beiden Prozesse, so läßt sich sagen, daß schätzungsweise 90 Proc. des Ausgangsmaterials im ersten und 10 Proc. im zweiten Sinne zerfallen sind. Das würde sich dem Befunde von Willstätter und Parnas nähern, die bei einigen ihrer Spaltungsversuche nahezu theoretische Ausbeuten an Benzanilid erhielten. Auf Anilin wurde bei ihren Versuchen leider nicht geprüft.

Überblickt man das Ergebnis der gesamten Versuche, so kann man aus ihm unseres Erachtens keine Sonderstellung des α-Phenyl-azo-β-naphtols und seiner Derivate im Verhältnis zum β-Phenyl-azo-α-naphtol und den *ortho*-Oxyazokörpern der Benzolreihe ableiten. Auch die von Willstätter hervorgehobene ungleiche Lichtabsorption der beiden Naphtolderivate kann, zum mindesten vorläufig, nicht als ein Beweis für eine grundsätzliche Verschiedenheit ihrer Struktur bewertet werden, und die völlige Indifferenz des α-Phenyl-azo-β-naphtols gegen Laugen ist zwar bemerkenswert, bedeutet aber doch nur die äußerste Ausbildung einer Eigenschaft, die allen *ortho*-Oxyazokörpern eigentümlich ist. Wäre das α-Phenyl-azo-β-naphtol wirklich ein Chinon-phenylhydrazon, so sollte man dies von seinem *peri*-Cyanderivat und der zugehörigen Säure erst recht erwarten, da nach Borsche[1]) negative Substituenten — zunächst allerdings im gleichen Ring — die Neigung zum Übergang in die chinoide Form bei den Oxyazokörpern verstärken. Gerade diese beiden Substanzen sind aber, wie bemerkt, auch nach Willstätters Ansicht echte Phenole.

Zum Schluß sei noch kurz auf den mehrfach wiederholten Haupteinwand gegen unsere Auffassung eingegangen. Man nimmt Anstoß daran, daß bei der Synthese eines acylierten *ortho*-Oxyazokörpers aus einem *ortho*-Chinon und einem Acylphenylhydrazin der Säurerest quantitativ vom Stickstoff zum Sauerstoff wandere, dann aber bei der Reduktion fast ebenso quantitativ die umgekehrte Wanderung erfolgen solle.

Die Tatsache entgegengesetzter Wanderungen an sich ist keineswegs auffallend, sondern eine notwendige Folge

[1]) A. **472**, 206 (1929).

zweier bekannter Regeln. Die erste lautet, daß ein hydroaromatisches Gebilde sich wenn möglich in ein energieärmeres aromatisches Produkt umzuwandeln sucht. Daß dieses Bestreben bei den Monophenylhydrazonen der *ortho*-Chinone so stark ist, nicht nur sie selber, sondern auch ihre Acylverbindungen in der Regel existenzunfähig zu machen, konnte man nicht voraussehen. Nachdem dies aber einmal erkannt worden war, ist eine *quantitative* Umlagerung unter Wanderung des Säurerestes stets zu erwarten.

Die zweite Regel besagt, daß ein am phenolischen Sauerstoff haftendes Acyl an eine basische Gruppe, die sich benachbart am Kern oder in einer *ortho*-ständigen Seitenkette befindet, überzutreten pflegt. Demnach muß, nachdem im Reduktionsprozeß solche Gruppen entstanden sind, der Säurerest sich ihnen zuwenden, und zwar wiederum in *sämtlichen* Molekülen. Befremden könnte nur, daß die Wanderung überwiegend zum β-ständigen, nicht zum α-ständigen Stickstoffatom erfolgt.

Dieser Umstand wird von der Gegenseite stark betont. Jedoch sind Pogány[1]) und Ulbrich[2]) im Irrtum, wenn sie behaupten, daß der eine von uns in seinen Studien über Acylwanderungen gezeigt habe, daß das schwere Benzoyl nicht an das zweite Stickstoffatom wandern könne, dies daher auch in den fraglichen Fällen nicht angenommen werden dürfe. Jene Versuche[3]) bezogen sich auf Verbindungen vom Schema $R\diagup\!\!\diagdown^{CH_2.NH.NH.C_6H_5}_{O.Ac}$, in denen das β-Stickstoffatom an *dritter* Stelle in der Seitenkette stand; an das benachbarte Stickstoffatom wanderte der Benzoesäurerest ohne Schwierigkeit, und das entspricht dem, was man bei der Spaltung der acylierten Oxyazokörper beobachtet.

Warum im einen Fall die Spaltung mehr in dem einen, im anderen mehr in dem anderen Sinn erfolgt, läßt sich vorläufig nicht erklären. Empirisch festgestellt ist nur, daß Art und Stellung der Substituenten hierauf von Einfluß sind.[4]) Was sich im übrigen über den Verlauf der reduktiven Spaltung sagen läßt, ist bereits so ausführlich dargelegt worden[5]), daß wir nicht darauf zurückkommen möchten.

Nur ein Punkt der früheren Ausführungen bedarf einer Berichtigung oder schärferen Fassung. Es wurde darauf hingewiesen, daß die kaum basischen Iminogruppen der Hydrazoverbindungen den schweren und

[1]) Diss., S. 31. [2]) Diss., S. 21. [3]) Vgl. z. B. B. **42**, 267 (1909).
[4]) Vgl. A. **365**, 291 (1909). [5]) Vgl. besonders A. **359**, 336 (1908).

verhältnismäßig fest am Sauerstoff haftenden Benzoesäurerest nicht zu sich herüberziehen könnten, seine Wanderung vielmehr erst stattfinde, wenn im Augenblick der Spaltung sich die basischen Aminogruppen bilden. Das eben entstandene Anilin müsse sich dabei noch im molekularen Reaktionsbereich befinden. Das ist mißverständlich. In Wirklichkeit wird beim Reduktionsprozeß der Wasserstoff sich zunächst an die Hydrazogruppe in molekularer oder atomistischer Form locker anlagern und dadurch bereits den Iminogruppen die zur Anziehung des Benzoyls erforderliche stärkere Basizität verleihen. Die Wanderung wird also bereits vor oder spätestens im Augenblick des Zerreißens der Stickstoffkette, nicht erst nach fertiger Bildung des Anilins, erfolgen.

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* sprechen wir für die Unterstützung unserer Arbeit unseren ergebensten Dank aus.

Experimenteller Teil.

Spektrochemisches Material.

Über die Darstellung der untersuchten Substanzen, die sämtlich bekannt waren, ist nichts zu bemerken; die angewandten Verfahren sind aus den Literaturnachweisen zu Tab. 2 zu ersehen. Wo wir den Schmelzpunkt etwas höher fanden, ist dies gleichfalls in den Fußnoten angegeben.

β-Phenyl-azo-naphtalin[1]) wurde uns von Herrn H. Bucherer zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken. Die Substanz schmolz bei 84—85°; den gleichen Schmelzpunkt besaß ein Präparat, das früher unter Bucherers Leitung von Rauch[2]) dargestellt worden war. Dagegen geben Pascal und Normand[3]) den Schmelzpunkt des Körpers, den sie ohne Angaben über seine Herkunft zu Untersuchungen über binäre Gemische verwendeten, zu 131° an. Unsere Bemühungen, diesen Widerspruch aufzuklären, blieben vergeblich.

Das *Beobachtungsmaterial* ist in der folgenden Tabelle in der üblichen Weise wiedergegeben. Die Bestimmungen unter Nr. 8 und Nr. 12, zweite Reihe, wurden in α-Methyl-naphtalin ausgeführt, alle übrigen in Chinolin.

Reduktion von N-Acyl-Derivaten.

N-Acetyl-benzal-phenylhydrazon, das nach Walther[4]) dargestellt wurde und, wie angegeben, bei 122° schmolz, wurde in alkoholischer Lösung einige Zeit mit Zinkstaub und Eisessig gekocht. Bei der Aufarbeitung erhielt man nur *Acetanilid* und *Benzylamin*, kein Anilin.

---

[1]) Bucherer u. Sonnenburg, J. pr. [2] **81**, 4, 21 (1910).
[2]) Diss. Technische Hochschule München 1926, S. 19, 33f.
[3]) Bl. [4] **13**, 884 (1913). [4]) J. pr. [2] **53**, 457 (1896).

Tabelle

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Procentgehalt
4	Acetat des p-Oxy-azobenzols[1]	$C_{14}H_{12}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_6$	240,12	11,403
5	Benzoat des p-Oxy-azobenzols[2]	$C_{19}H_{14}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_9$	302,13	5,869
6	Acetyl-phenylhydrazon des p-Benzochinons[3]	$C_{14}H_{12}O_2{''}^{N-}N{=}C\,N{-}CO.R\urcorner_5$	240,12	10,283
7	Benzoyl-phenylhydrazon des p-Benzochinons[4]	$C_{19}H_{14}O_2{''}^{N-}N{=}C\,N{-}CO.R\urcorner_8$	302,13	6,598
8	2-Phenyl-azo-naphtalin	$C_{16}H_{12}N_2{=}N\urcorner_8$	232,12	9,886
9	1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalin[5]	$C_{16}H_{12}O'N_2{=}N\urcorner_8$	248,11	5,050
10	Acetat des 1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalins[6]	$C_{18}H_{14}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_8$	290,13	5,640 8,912
11	Benzoat des 1-Oxy-2-phenyl-azo-naphtalins[6]	$C_{23}H_{16}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_{11}$	352,15	8,597
12	2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalin[7]	$C_{16}H_{12}O'N_2{=}N\urcorner_8$	248,12	8,707
13	Acetat des 2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins[8]	$C_{18}H_{14}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_8$	290,13	7,530 13,120
14	Benzoat des 2-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins[9]	$C_{23}H_{16}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_{11}$	352,15	9,715
15	4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalin[8]	$C_{16}H_{12}O'N_2{=}N\urcorner_8$	248,11	8,655
16	Acetat des 4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins[5]	$C_{18}H_{14}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_8$	290,13	10,489
17	Benzoat des 4-Oxy-1-phenyl-azo-naphtalins[10]	$C_{23}H_{16}O{<}O''N_2{=}N\urcorner_{11}$	352,15	12,312

Für die benutzten Lösungsmittel wurden folgende Konstanten

	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
Chinolin	17,6	1,0967	1,61938	1,62810
	17,7	1,0971	1,61910	1,62770
	22,2	1,0925	1,61718	—
	21,6	1,0927	1,61762	1,62623

[1]) Wallach u. Kiepenheuer, B. 14, 2617 (1881). — Schmelzp. 88°.
[2]) Mc Pherson, B. 28, 2414 (1895).
[3]) Mc Pherson, Am. 22, 371 (1899). — Schmelzp. 118°.
[4]) Mc Pherson, B. 28, 2415 (1895). — Schmelzp. 173°.
[5]) Zincke u. Bindewald, B. 17, 3030 (1884).

II.

t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t	M_α		M_D		$E M_\alpha$	$E M_D$	Nr.
				Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			
17,6	1,1040	1,62079	1,63025	67,13	73,63	67,66	75,06	+ 6,50	+ 7,40	4
17,6	1,1017	1,62178	1,63082	86,43	94,35	87,15	95,99	+ 7,92	+ 8,84	5
17,6	1,1076	1,62574	1,63579	65,68	75,54	66,20	77,56	+ 9,86	+11,36	6
17,6	1,1035	1,62383	1,63328	84,99	96,02	85,69	98,31	+11,03	+12,62	7
12,8	1,0360	1,62439	1,63427	71,49	83,38	72,11	85,35	+11,89	+13,24	8
17,7	1,1009	1,63239	—	73,02	100,76	73,63	—	+27,74	—	9
22,0	1,0985	1,63172	—		98,08		—	+25,06	—	
21,5	1,1004	1,62445	1,63425	82,33	95,11	83,00	97,46	+12,78	+14,46	10
17,8	1,1037	1,62531	1,63500		94,53		96,94	+12,20	+13,94	
99,6	*1,0410*	*1,58897*	*1,59807*	101,64	*112,96*	102,49	*116,17*	*+11,32*	*+13,68*	11
17,2	1,1055	1,63851	1,64623	73,02	92,77	73,63	92,30	+19,75	+18,67	12
18,0	1,0339	1,62540	1,63342		92,86		92,85	+19,84	+19,22	
17,2	1,1074	1,62764	1,63585	82,33	92,23	83,00	92,73	+ 9,90	+ 9,73	13
17,7	1,1063	1,62626	1,63456	101,64	113,60	102,49	114,24	+11,96	+11,75	14
22,1	1,1043	1,63312	—	73,02	88,40	73,63	—	+15,38	—	15
21,6	1,1032	1,62498	1,63502	82,33	92,90	83,00	95,40	+10,57	+12,40	16
21,6	1,1068	1,62814	1,63834	101,64	113,50	102,49	116,35	+11,86	+13,86	17

gefunden:

	t^0	d_4^t	n_α^t	n_{He}^t
Chinolin	99,6	1,0291	1,58129	1,58944
	17,2	1,0954	1,61999	1,62868
α-Methyl-naphtalin	12,8	1,0257	1,61219	1,62082
	18,4	1,0212	1,60998	1,61845

[6]) Auwers u. Eckardt, A. **359**, 381, 376 (1908).
[7]) Liebermann, B. **16**, 2860 (1883).
[8]) Denaro, G. **15**, 407 f. (1885).
[9]) Nach der Pyridinmethode.
[10]) Nach der Pyridinmethode. — Schmelzp. 123°.

3 g *N-Benzoyl-benzal-phenylhydrazon*, gleichfalls nach Walther[1]) dargestellt — Schmelzp. 115—116° — kochte man in Alkohol 2 Stunden mit Zinkstaub und Eisessig, bis sich die Flüssigkeit aufgehellt hatte. Im Filtrat vom Zinkschlamm war kein Anilin nachzuweisen. Auf Zusatz von Wasser schied sich *Benzanilid* in reichlicher Menge aus. Aus dem Filtrat fällte man das Zink durch Schwefelwasserstoff, säuerte das neue Filtrat mit Salzsäure an und schüttelte mit Äther durch. Beim Verdunsten des Auszuges blieb noch eine kleine Menge Benzanilid zurück. Im ganzen wurden von diesem Stoff 1,9 g, statt ber. 1,97 g, erhalten. Auf die quantitative Gewinnung des *Benzylamins* verzichtete man und begnügte sich damit, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit einen Teil durch Äther auszuziehen und durch sein Benzoylderivat zu identifizieren.

Zur reduktiven Spaltung des *Acetyl-phenylhydrazons* vom p-*Benzochinon* kochte man seine alkoholische Lösung einige Minuten mit Zinkstaub und Eisessig, bis sie sich tief violett gefärbt hatte. Bei der Behandlung mit Wasserdampf ging kein Anilin über. Das Filtrat vom Zinkschlamm wurde mit Alkali übersättigt und darauf mehrfach mit Äther durchgeschüttelt. Nach dessen Verdampfen hinterblieb *Acetanilid*. Aus der alkalischen Flüssigkeit wurde durch Benzoylchlorid das *p-Amino-phenol* als Dibenzoylderivat abgeschieden. Im ganzen erhielt man aus 1 g Ausgangsmaterial 0,50 g Acetanilid, statt ber. 0,56 g, und 1,10 g Dibenzoylderivat = 0,38 g Aminophenol, statt ber. 0,45 g.

Ließ man das reduzierende Gemisch nur so lange einwirken, bis die Lösung farblos geworden war, so schied sich beim Verdünnen mit Wasser ein Körper aus, der bei 140° schmolz. Er wurde nicht untersucht.

Als man das *Benzoyl-phenylhydrazon* des *p-Benzochinons* in gleicher Weise reduzierte, trat gleichfalls nach kurzer Zeit eine tiefviolette Färbung auf. Aufgearbeitet wurde wie beim vorigen Versuch. Wiederum war kein Anilin nachzuweisen. Dagegen erhält man aus 3 g Ausgangssubstanz 1,85 g *Benzanilid*, statt ber. 1,95 g, und 2,70 g Dibenzoylderivat = 0,9 g *p-Amino-phenol*, statt ber. 1,08 g.

Versuche mit Derivaten des Phenyl-azo-p-kresols.

Zunächst wurden die früheren Reduktionsversuche[2]) mit dem *O-Acetyl-phenyl-azo-p-kresol* und dem *N$_\beta$-Acetyl-phenyl-hydrazo-p-kresol* wiederholt, wobei sämtliche Angaben bestätigt werden konnten.

Phenyl-azo-p-kresol-O-carbonsäure-äthylester. Aus dem Stammkörper und Chlorameisensäure-äthylester in Pyridin. Orange Tafeln und Prismen aus Benzin (Siedep. 80—90°). Schmelzp. 46—47°; Siedep.$_{14}$ 236°. Leicht löslich in organischen Mitteln.

0,1190 g Subst.: 10,6 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 9,9 Gef. N 10,4.

[1]) a. a. O., S. 463.

[2]) Auwers u. Eckardt, A. **359**, 368ff. (1908).

Phenyl-hydrazo-p-kresol-O-carbonsäure-äthylester. Das Azoderivat wurde in kleinen Portionen in kalter alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Farblose Prismen aus Benzin vom Siedepunkt 80—90°. Schmelzp. 69°. Oxydiert sich leicht. Im allgemeinen leicht löslich.

0,1010 g Subst.: 8,6 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{16}H_{18}O_3N_2$ Ber. N 9,8 Gef. N 9,9

Zur *reduktiven Spaltung* behandelte man den Körper $2^1/_2$ Stunden in siedendem Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig und arbeitete dann in bekannter Weise auf. Aus 4 g Ausgangsmaterial wurden erhalten: 0,12 g salzsaures Anilin = 0,09 g *Anilin*; 0,20 g *6-Oxy-3-methyl-phenylurethan*[1]) (Schmelzp. 101—102°); 0,15 g *Phenylurethan* (Schmelzp. 51° bis 52°) und 2,2 g O,N-Dibenzoylderivat[2]) (Schmelzp. 190—191°) = 0,82 g *o-Amino-p-kresol*. Alle Substanzen wurden durch Mischschmelzpunkte identifiziert.

N_β-Benzoyl-phenyl-hydrazo-p-kresol-O-carbonsäure-äthylester. Wurde aus dem vorhergehenden Körper in Pyridin mit Benzoylchlorid dargestellt. Farblose Plättchen aus Alkohol. Schmelzp. 143°. Im allgemeinen schwer löslich.

0,1076 g Subst.: 6,6 ccm N (12°, 758 mm).

$C_{23}H_{22}O_4N_2$ Ber. N 7,2 Gef. N 7,2.

Die *reduktive Spaltung* wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Als nach 5stündigem Kochen die Lösung hellgelb geworden war, filtrierte man, säuerte mit Salzsäure an und schüttelte mehrfach mit Äther durch. Der Auszug wurde erst mit Wasser gewaschen und dann mit 2 n-Natronlauge geschüttelt. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit schied sich der *N-Carbonsäureester* des *o-Amino-p-kresols* ab; er schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin bei 101—102°. Der ätherische Auszug hinterließ beim Verdunsten reines *Benzanilid* vom Schmelzp. 160—161°. Erhalten wurden aus 1 g Substanz: 0,51 g = 100 Proz. d. Th. Benzanilid und 0,40 g = 80 Proz. d. Th. N-Carbonsäureester. Anilin war nicht entstanden.

Versuche mit Derivaten der Phenyl-azo-naphtole.

β-Phenyl-azo-α-naphtol-O-carbonsäure-äthylester. Aus der Stammsubstanz und Chlorameisensäureester in Pyridin. Orange Nadeln aus Benzin vom Siedep. 50—60°. Schmelzp. 86—87°. Leicht löslich in Äther und Benzol.

0,1140 g Subst.: 8,25 ccm N (10°, 752 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 8,8 Gef. N 8,5.

---

[1]) Upson, Am. **32**, 16 (1904).

[2]) Auwers u. Czerny, B. **31**, 2695 (1898).

Versuche, den entsprechenden Hydrazokörper darzustellen, hatten keinen Erfolg, denn auch bei vorsichtigem Arbeiten in der Kälte ließ sich schon nach 1 Minute Anilin nachweisen.

α-Phenyl-azo-β-naphtol-O-carbonsäureäthylester. Wurde analog dargestellt. Hochrote Tafeln aus Alkohol. Schmelzp. 67—68°. Im allgemeinen leicht löslich, jedoch in Alkohol etwas schwerer.

0,1187 g Subst.: 8,5 ccm N (10°, 752 mm).

$C_{19}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 8,8 Gef. N 8,4.

Auch hier gelang es nicht, die Hydrazoverbindung zu gewinnen.[1])

Reduktive Spaltung des O-Benzoyl-β-phenyl-hydrazo-α-naphtols. 4 g Substanz kochte man 30 Minuten in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig, filtrierte, behandelte mit Schwefelwasserstoff und blies durch das neue Filtrat Wasserdampf. Das Destillat wurde nach Zusatz von Salzsäure eingedampft und hinterließ 0,6 g salzsaures Salz = 0,43 g *Anilin.* Die im Kolben zurückgebliebene Flüssigkeit zog man mit Äther aus, schüttelte die ätherische Lösung mehrfach mit Natronlauge durch und ließ sie dann eindunsten. Es hinterblieben 0,65 g *Benzanilid,* das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt zeigte Der alkalische Auszug ließ beim Ansäuern Flocken fallen, die man in Äther aufnahm. Durch Eindunsten der Lösung gewann man 1,6 g des bei 190° schmelzenden *N-Benzoylderivates* vom *2-Amino-1-naphtol.* Zum Schluß wurde die vom Zink befreite salzsaure Lösung zur Trockne gedampft. Es blieben zurück 0,4 g salzsaures = 0,3 g freies *2-Amino-1-naphtol,* das durch sein Dibenzoyl-Derivat vom Schmelzp. 180° identifiziert wurde.

Die Spaltung des isomeren *O-Benzoyl-α-phenyl-hydrazo-β-naphtols* und die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschahen in der gleichen Weise. Erhalten wurden: 0,25 g salzsaures = 0,18 g freies *Anilin,* das in Benzanilid übergeführt wurde; 0,7 g salzsaures = 0,57 g freies *1-Amino-2-naphtol,* das durch das O,N-Dibenzoylderivat vom Schmelzp. 235° [2]) identifiziert wurde; 0,55 g *Benzanilid* und 1,2 g *N-Benzoyl-1-amino-2-naphtol.* Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 232°. Denselben Schmelzpunkt fanden Auwers und Eisenlohr[3]) für ein Präparat, das sie durch partielle Verseifung des Dibenzoates gewannen, während andere Autoren[4]) ihn wesentlich höher — zwischen 245° und 249° — angeben. Wie in allen anderen Fällen, wurden die einzelnen Substanzen überdies durch Mischschmelzpunkte mit Vergleichspräparaten identifiziert.

Zur Reduktion des *1-Phenyl-azo-2-benzoxy-6-oxy-5-chlor-naphtalins* kochte man eine Lösung von 3 g in 200 ccm Alkohol mit 12 ccm

---

[1]) Die Reduktionsprodukte der beiden Carbonsäureester schmolzen bei 111—112°, bzw. 181—182° und enthielten nach den Analysen 6,5 Proc. bzw. 5,8 Proc. N. Für $C_{13}H_{11}O_2N$ berechnet sich 6,6 Proc., für $C_{12}H_{13}O_3N$ 6,1 Proc. N.

[2]) Sachs, B. **39**, 3024 (1906).

[3]) B. **41**, 421 (1908).

[4]) Vgl. Beilstein 4. Aufl., **13**, 680.

Eisessig und der nötigen Menge Zinkstaub 15 Minuten, filtrierte nach dem Erkalten und leitete längere Zeit durch das Filtrat Wasserdampf. Das Destillat, das die Chlorkalkreaktion gab, dampfte man nach Zusatz von Salzsäure ein, erhitzte mit Benzoylchlorid und erhielt schließlich 0,1 g reines *Benzanilid*. Den Kolbeninhalt versetzte man gleichfalls mit Salzsäure, wobei kaum etwas in Lösung ging. Vermutlich hatte sich das ursprünglich entstandene *Amino-dioxy-chlor-naphtalin* zu einem komplizierteren Produkt oxydiert, worauf schon die dunkle Farbe hinwies, denn es konnte infolge besonderer Umstände nicht sofort verarbeitet werden, sondern blieb mehrere Tage feucht an der Luft stehen.[1]) Man filtrierte die Substanz ab, wusch mehrfach mit verdünnter Salzsäure und verrieb sie dann mit Natronlauge. Hierbei blieb *Benzanilid* zurück, dessen Menge nach dem Umkrystallisieren 0,9 g betrug. Aus dem alkalischen Filtrat schieden sich beim Ansäuern wieder violettschwarze Flocken — 1,5 g — ab. Das Auflösen in Lauge und Wiederausfällen mit Säure wiederholte man so oft, bis aus dem Produkt bei 5 Minuten langem Kochen mit alkoholischer Lauge keine Spur von Anilin mehr in Freiheit gesetzt wurde, ein Beweis dafür, daß es kein Benzanilid mehr beigemengt enthielt. Von dem verbliebenen Rückstand wurde ein Teil — 0,5 g — mit 5 ccm konz. Salzsäure 5 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Man zog das Reaktionsgemisch mit Äther aus, schüttelte diesen mit Sodalösung durch, säuerte die Lösung an und leitete einige Zeit Wasserdampf hindurch. Der Äther, mit dem man das Destillat durchgeschüttelt hatte, hinterließ nach dem Verdampfen einige Milligramme reiner *Benzoesäure*.

Über die Polyzentrizität, als Ursache der Assoziationsträgheit bei freien Radikalen;

von *A. Löwenbein*.

(Eingelaufen am 13. März 1931.)

Durch die Entdeckung verschiedener neuer Typen von freien organischen Radikalen, besonders im letzten Jahrzehnt, ist das schon ursprünglich verwickelte Problem der Ursachen der Radikaldissoziation eines vollsubstituierten Äthans noch unübersichtlicher geworden. Mit den früher üblichen Erklärungen im Sinne der Raumerfüllung der Substituenten,

[1]) Eine Chlorbestimmung ergab 15,8 Proc., statt berechnet für $C_{10}H_8O_2NCl$ 16,9 Proc. Cl. Dies deutet daraufhin, daß dem Produkt eine dem gefundenen Anilin entsprechende Menge der *N-Benzoylverbindung* vom Amino-naphtolderivat beigemengt war.

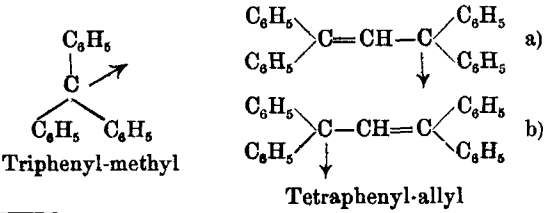
ihrer Haftfestigkeit am zentralen Kohlenstoffatom, ferner der sogenannten Polarität der Äthanverbindung kommt man in vielen Spezialfällen nicht mehr aus.

In den hier folgenden Gedankengängen wird der Versuch gemacht, die verschiedenen sich widersprechenden Erscheinungen bei den einzelnen Radikaltypen unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten.

Allen freien „einwertigen" Radikalen ist der Besitz eines freien Valenzelektrons gemeinsam. Durch die gegenseitige Absättigung je eines solchen Valenzelektrons zweier Radikalmoleküle kommt eine einfache C—C-Bindung (Assoziation zum Äthan) zustande. Die Stabilität eines freien Radikals ist nun um so größer, je mehr Möglichkeiten bestehen, das freie Valenzelektron intramolekular abzulenken.

Im Triphenyl-methyl nimmt das zentrale Kohlenstoffatom gegenüber den anderen Kohlenstoffatomen im Molekül eine Sonderstellung ein. Da die übrigen C-Atome stabilen Ringsystemen angehören, ist anzunehmen, daß das freie Valenzelektron das Zentralatom konzentrisch umkreist.

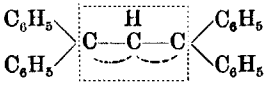
Im Gegensatz zum als monozentrisch aufgefaßten Triarylmethyl- oder Aryl-xanthyl-radikal sind in der späteren Zeit Radikale isoliert worden, in denen zwei oder mehr Kohlenstoffatome gleichwertig als Träger des freien Valenzelektrons aufzufassen sind. Zu diesen sind in erster Reihe die von Ziegler[1]) und seinen Mitarbeitern aufgefundenen Tetraaryl-allyl-radikale, die Triaryl-indenyle, ferner das von demselben Forscher entdeckte Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl und schließlich das Schlenksche Pentaphenyl-äthyl zu rechnen. Diese Radikale zeigen alle eine auffallende und zum Teil unerwartete Assoziationsträgheit.



[1]) B. 55, 2257 (1922); A. 434, 50 (1923).

Die beiden als a und b bezeichneten Formelbilder des Tetraphenyl-allyls zeigen die beiden endständigen Kohlenstoffatome als Radikalzentren. Die beiden Formeln a und b stellen Ebenbilder dar und entstehen durch gegenseitige Verschiebung der Doppelbindung und gleichzeitige Umlagerung des freien Valenzelektrons, ein Vorgang, den wir als Valenztautomerie bezeichnen können. Eine derartige Valenztautomerie zwischen zwei gleichwertigen C-Atomen ist bei den Triaryl-methylradikalen undenkbar. Die Vorbedingung hierzu ist das Vorhandensein zweier symmetrisch gelegener Atome, wie sie im Tetraphenyl-allyl vorhanden sind. Das Tetraphenyl-allyl ist somit als ein *dizentrisches* Radikal anzusehen, womit ausgedrückt werden soll, daß das freie Valenzelektron den beiden endständigen Kohlenstoffatomen gleichmäßig angehört.

Der wahre Zustand dieser Radikale kann etwa durch das folgende Formelbild bezeichnet werden:

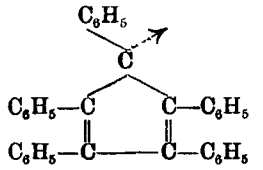


Bekanntlich ist die Neigung von Tetraphenyl-allyl zur Assoziation sehr gering. Diese Tatsache wurde bisher entweder durch die stärkere Valenzbeanspruchung des Diphenyl-vinylrestes oder durch die große räumliche Ausdehnung dieser Gruppe zu erklären versucht. Die obige Betrachtung der Konstitution des Radikals läßt eine neuartige Erklärungsmöglichkeit für die verringerte Assoziationsneigung zu, die bisher noch nicht diskutiert wurde. Durch die zwangsläufige Bewegung des freien Valenzelektrons in einer erweiterten Bahn um die beiden Kohlenstoffatome ergibt sich verständlicherweise eine Hemmung, wodurch die Aktivität des freien Valenzelektrons verringert und die Assoziation zur dimeren Verbindung erschwert wird. Außerdem ist die ursprüngliche Doppelbindung in der Kohlenstoffkette gleichmäßig aufgelöst und gleicht denen im Benzolring.

Es besteht ferner die Möglichkeit, daß auch mehr als zwei Kohlenstoffatome in einem freien Radikal als gleichwertige Zentren auftreten können. In dem von Ziegler[1])

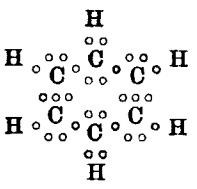
[1]) K. Ziegler u. B. Schnell, A. **445**, 266 (1925).

entdeckten Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl liegt sozusagen der Idealfall eines völlig stabilisierten freien C^{III}-Radikals vor.

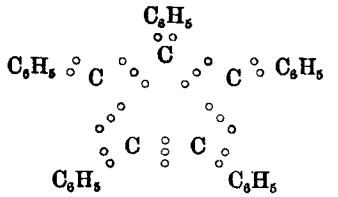


Dieses Radikal ist nicht nur in Lösung bei Zimmertemperatur vollständig monomer, sondern auch im krystallinen Zustande wahrscheinlich als solches vorhanden. Für diese überraschend große Assoziationsträgheit wurde keine ausreichende Erklärung gefunden. Weder die räumliche Ausdehnung des Radikals könnte diese Erscheinung rechtfertigen, noch die Valenzbeanspruchung der Substituenten, um so weniger, als eine ungewöhnlich große Diskrepanz zwischen der völlig mangelhaften Basizität des dem Radikal zugehörigen Carbinols und Assoziationsträgheit des Radikals festzustellen ist. Die sprunghafte Veränderung des aus seinen Verbindungen frei gemachten Radikals wird indessen leicht verständlich, wenn die obige Vorstellung von Polyzentrizität hierauf übertragen wird. Es ergibt sich dann eine dem formulierten Beispiel des Tetraphenyl-allyls analoge Betrachtung.

Die fünf Formelbilder, zu denen man gelangt, sind Ebenbilder; sie entstehen durch eine jeweilige Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung des freien Valenzelektrons zum zweitnächsten Kohlenstoffatom. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, daß alle fünf Ringatome gleichmäßig als Radikalzentren auftreten können. Diese fünf Einzelzustände sind in ein symmetrisches Schema zusammenzufassen, wonach die Doppelbindungen zwischen den fünf Ringkohlenstoffatomen gleichmäßig fließen. Es muß eine vollkommene Aufteilung der Bindungselektronen unter Einstellung einer harmonischen Dreierelektronenbindung zwischen den fünf Ringatomen erfolgen. Die Elektronenformel des Pentaphenyl-cyclo-pentadienyls zeigt eine überraschende Ähnlichkeit mit der des Benzols:

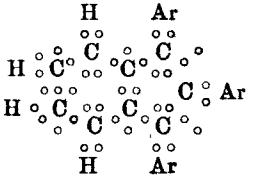


und

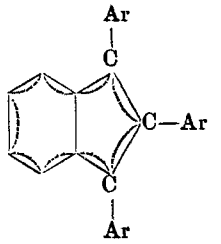


Man sieht deutlich, daß die Dezentralisierung des freien Valenzelektrons zum *pentazentrischen* Zustand dem Radikal eine Sonderstellung vor allen anderen Radikaltypen einräumt, und es dürfte auch ohne weiteres verständlich sein, daß dieser Zustand eine Schwächung der Aktivität der Radikalvalenz nach außen zur Folge haben muß. Von diesem Standpunkt aus bietet die völlige Monomerie des Pentaphenyl-cyclo-pentadienyls keine Überraschung mehr, und man hätte es nicht nötig, zu anderen Hypothesen zu greifen.

Die Triaryl-indenyl-radikale sind als Kondensationsprodukte eines Cyclo-pentadienyls mit einem Benzolring aufzufassen. Sie erscheinen im Sinne der obigen Überlegung als trizentrische Radikale mit der folgenden Bindungselektronenverteilung:



oder



Es dürfte demnach auch nicht möglich sein, eine Isomerie bei Triaryl-indenyl-radikalen zu realisieren, wenn man eine der drei Arylgruppen markiert.

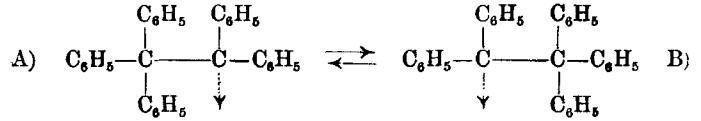
Mit Georg Ulich[1]) zusammen habe ich vor einigen Jahren das Paar 1,2-Diphenyl-3-(p-tolyl)-indenol-(1) und 1-(p-Tolyl)-2,3-diphenyl-indenol-(1) näher untersucht. Es wurde festgestellt, daß aus den beiden isomeren Indenolen mit Bromwasserstoff ein identisches Bromid (Schmelzpunkt 112°) entsteht. Dieser Umstand hat natürlich keine Beweiskraft für die obigen Vorstellungen über die Feinstruktur des Radikals. Erst wenn es gelingen würde, die beiden isomeren Bromide zu gewinnen und

[1]) Diss. Berlin T. H. 1928.

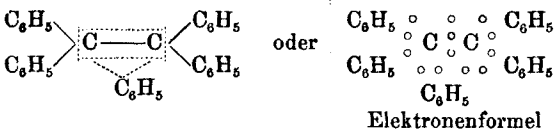
durch Halogenentziehung aus diesen ein identisches Radikal zu isolieren, könnte von einem Beweis gesprochen werden. Es ist jedoch fraglich, ob die engen Beziehungen zwischen der 1- und 3-Stellung im Indenyl diesen Weg gestatten.

Unter den hier geäußerten Gesichtspunkten erscheint auch das Problem des von Schlenk und Mark[1]) entdeckten Pentaphenyl-äthyls in einem neuen Licht. Die völlige Monomerie, d. h. Assoziationsträgheit, dieses Radikals stand in krassem Widerspruch zu den theoretischen Erwartungen und dieser Umstand gab auch den Entdeckern dieser Radikalklasse Veranlassung, eine neuartige Auffassung über die Natur der einfachen C—C-Bindung zu vertreten.

Vergleicht man nun das Pentaphenyl-äthyl mit dem Triphenyl-methyl, so ist der grundsätzliche Unterschied vorhanden, daß die zweigliedrige Kohlenstoffkette im ersteren besondere Stabilisierungsmöglichkeiten im Radikal gestattet. Im Pentaphenyl-äthyl können nämlich beide Äthylkohlenstoffatome gleichwertig als Radikalzentren und somit als Träger des freien Valenzelektrons auftreten. Die Wanderung des freien Elektrons wird von einer Phenylwanderung in umgekehrter Richtung begleitet:



Die beiden Formelbilder A und B stellen extreme Lagen des Radikals dar, die in Wirklichkeit nicht erreicht werden. Im Radikalmolekül ist eine Gleichgewichtslage anzunehmen, in der sowohl das freie Valenzelektron als auch die eine Phenylgruppe den beiden dicht aneinander liegenden zentralen Kohlenstoffatomen gleichmäßig angehört:



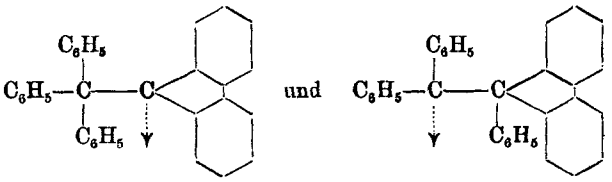
Elektronenformel

Durch diese Betrachtung reiht sich das Pentaphenyl-äthyl den dizentrischen Radikalen an und ist als ein Spezialfall an-

[1]) B. 55, 2285 (1922).

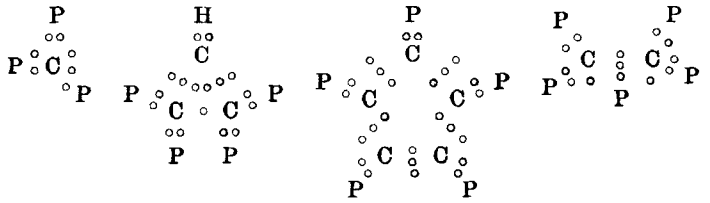
zusehen. Es ist begreiflich, daß in der intramolekularen Ablenkung des freien Valenzelektrons eine ausreichende Hemmung gegenüber einer zwischenmolekularen Assoziation zu erblicken ist. Im übrigen erinnert die hypothetische Phenylwanderung im Pentaphenyl-äthyl an die Pinakolinumlagerung.

Das gleichfalls von Schlenk und Mark[1]) dargestellte *Biphenylen-triphenyl-äthyl* zeigt trotz der Einführung der sonst stark assoziationsfördernden Biphenylengruppe an Stelle zweier Phenylgruppen im Pentaphenyl-äthyl eine unveränderte Assoziationsträgheit. Im Sinne der geäußerten Gedankengänge entspricht dieses Verhalten durchaus der theoretischen Erwartung. Bemerken möchte ich hier, daß bei Richtigkeit meiner Anschauungen eine Isomerie der beiden Radikale



nicht realisierbar sein darf.

Zusammenfassend ist die Feststellung zu machen, daß die oben angeführten Radikaltypen ihre Stabilität und Assoziationsträgheit einer intramolekularen Dezentralisierung des freien Valenzelektrons verdanken. Für alle diese Radikale können Elektronenformeln aufgestellt werden, die von der des „unedlen" Triphenyl-methyltypus grundsätzlich verschieden sind.



Triphenyl-methyl | Tetraphenyl-allyl | Pentaphenyl-cyclo-pentadienyl | Pentaphenyl-äthyl

[1]) a. a. O.

Während das Zentralatom des Triphenyl-methyls nur durch Dimerisation seine Elektronenschale zum Oktett ergänzen kann, sind die letzteren Radikaltypen „edel" zu nennen, da sie auch im Radikalzustand für alle C-Atome eine stabile Oktettanordnung haben[1]) und nur deshalb sich als Radikale verhalten, weil sie eine ungerade Gesamtzahl von Elektronen besitzen.

Verständlich wird auch unter Betrachtung dieser Elektronenformel, daß diese Radikale, besonders aber die beiden letzten Typen, nicht als Kationen auftreten können. Die stabile Oktettanordnung läßt eben keine weitere Elektronenabgabe zu.[2])

Die Fähigkeit der angeführten Radikale, in ihren Alkalimetallverbindungen Anionen zu bilden, entspricht indessen gut der erforderlichen Elektronenanordnung zum Oktett. Durch Aufnahme eines weiteren Elektrons, wodurch das Radikal zum Anion wird, erfolgt nämlich eine Umorientierung des ursprünglichen Oktettsystems zu einem neuen.

Die hier ausgeführten Betrachtungen dürften auch noch auf andere Radikalklassen übertragbar sein.

---

[1]) Vgl. die kürzlich von R. Kuhn, A. Winterstein u. G. Balser B. 63, 3176 (1930) aufgestellten ähnlichen Betrachtungen über die Konstitution des Indoleningelbs.

[2]) Die auffallend große Zersetzlichkeit des Tetraphenyl-allyl-perchlorats bestätigt auch die Störung der stabilen Elektronenanordnung durch Übergang des Radikals zum Kation.

(Abgeschlossen am 29. Mai 1931.)

Mercaptane und Sulfosäuren des Pyridins;

von *C. Räth.*

XII. Mitteilung[1]) über Derivate des Pyridins

von A. Binz und C. Räth.

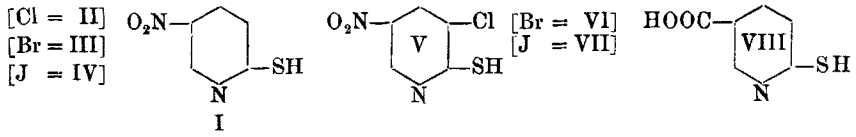
[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 20. März 1931.)

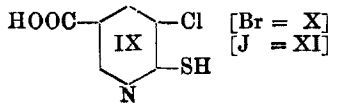
Von den Schwefelderivaten des Pyridins sind bisher das Pyridin-2-sulfhydrat, das zugehörige Disulfid und die Pyridin-2-sulfosäure durch Marckwald[2]), die Pyridin-3-sulfosäure durch O. Fischer und Riemerschmidt[3]), das Pyridin-4-sulfhydrat, sein Disulfid und die Pyridin-4-sulfosäure durch Koenigs und Kinne[4]) und die Pyridin-3,5-disulfosäure durch Hoffmann und Koenigs[5]) beschrieben worden. Ferner stellte Tschitschibabin[6]) die 2-Amino- und die 2-Oxy-pyridin-5-sulfosäure dar.

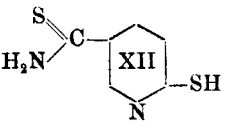
Da unter den schwefelhaltigen Verbindungen des Pyridins therapeutisch wertvolle Substanzen sein konnten, schien es wünschenswert, Substituenten in die bekannten Pyridin-Schwefelverbindungen einzuführen.

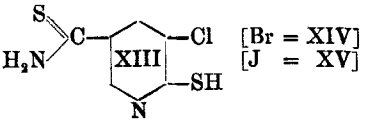
Von den drei möglichen Methoden zur Darstellung von Mercaptanen, nämlich der Umsetzung von Halogenverbindungen mit Sulfhydraten, der Leukhardtschen Synthese und der Reduktion von Sulfosäurechloriden, wurde die erste wegen ihrer glatten Ausführbarkeit zur Darstellung nachstehender Derivate des Pyridin-2-sulfhydrates angewendet.

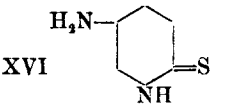


[1]) XI. Mitteilung A. **486**, 284 (1931).
[2]) B. **33**, 1556 (1900).
[3]) B. **15**, 62 (1882); **16**, 1183 (1883); **17**, 763 (1884).
[4]) B. **56**, 1361 (1921). [5]) B. **16**, 735 (1883).
[6]) C. **1923**, III, 1021.









Während die Verbindungen I, V, VI, VII und XII—XV beim Zusammengeben der entsprechenden 2-Chlorderivate und Kaliumsulfhydrat in Methylalkohol bereits in der Kälte unter starker Wärmeentwicklung entstehen, bedarf die Bildung der Verbindungen (II—IV, VIII und XI) aus den 2-Chlorverbindungen der Anwendung höherer Temperaturen.

Bei der Darstellung der 2-Sulfhydrat-5-carbonsäuren wurde neben der direkten Umsetzung der 2-Halogencarbonsäuren auch der Weg über die 2-Halogen-5-nitrile eingeschlagen. Hierbei ist bemerkenswert, daß selbst bei den hierzu für den Austausch des Chlors gegen die SH-Gruppe erforderlichen milden Bedingungen nicht die erwarteten Nitrile, sondern unter partieller Verseifung derselben die entsprechenden Thionsäureamide (XII—XV) erhalten wurden, die dann allerdings in normaler Weise durch Verseifung in ihre Carbonsäuren (VIII—XI) überführt werden konnten.

Die gewonnenen Mercaptane weisen keinen basischen Charakter mehr auf, sind aber spielend in Alkali löslich. Sie sind sämtlich gutkristallisierende Verbindungen, die meistens in den mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln mehr oder weniger leicht löslich sind.

Die Schwermetallsalze der Mercaptane sind, wie zu erwarten, in Wasser schwerlösliche Substanzen. Selbstverständlich lassen sich von den Carbonsäuren (VIII—XI) leichtlösliche Alkalisalze der entsprechenden Mercaptoschwermetallverbindungen gewinnen. Diese Verbindungen zeichnen sich zum Teil durch eine außerordentlich hohe bactericide Wirkung aus[1]). So erwies sich z. B. die Gold-III-Verbindung des Natriumsalzes

[1]) Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

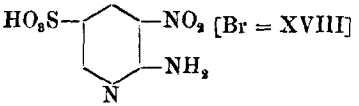
von VIII sowohl im Hemmungs- als auch im Abtötungsversuch um ein Vielfaches stärker wirksam als das bekannte Solganol.

Das 2-Sulfhydrat-5-nitropyridin läßt sich leicht zum Amin (XVII) reduzieren. *Beide* Verbindungen sind intensiv gefärbt.

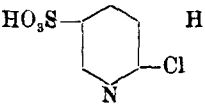
Steigert man bei der Umsetzung des 2-Chlor-5-jodpyridins mit Kaliumsulfhydrat die Temperatur z. B. auf 130°, so bildet sich nicht das erwartete 2-Sulfhydrat-5-jodpyridin (IV), sondern es entstehen unter Ersatz des Jods durch Wasserstoff zwei Substanzen vom Schmelzpunkt 58° und 125°, von denen die letztere als das Pyridin-2-sulfhydrat und die erstere als das entsprechende Disulfid identifiziert werden konnte.

Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem im 2-Oxy-5-jodpyridin die OH-Gruppe durch Behandlung mit Phosphorpentasulfid durch die SH-Gruppe ersetzt werden sollte. Auch hier fand ein Ersatz des Jods durch Wasserstoff statt, und aus dem stark verharzten Reaktionsprodukt konnte lediglich das 2,2′-Pyridindisulfid isoliert werden.

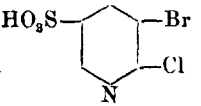
Es wurde ferner die 2-Amino-pyridin-5-sulfosäure[1]) auf ihre Nitrierbarkeit und Bromierbarkeit hin untersucht, dabei entstanden die Verbindungen XVII und XVIII in guten Ausbeuten. Das ist deshalb bemerkenswert, weil beim Bromieren der 2-Oxy-pyridin-5-sulfosäure nicht die erwartete



XVII



XIX



XX

2-Oxy-3-brompyridin-5-sulfosäure, sondern nur 2-Oxy-3,5-dibrompyridin gebildet wird. Hierauf ist in einer späteren Mitteilung zurückzukommen. — Hingegen verläuft die Umsetzung von 2-Oxy-pyridin-5-sulfosäure mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid glatt, es entsteht das 2-Chlorpyridin-5-sulfosäurechlorid, das sich leicht in 2-Chlor-pyridin-5-sulfosäure XIX überführen läßt. In analoger Weise wurde die 2-Chlor-3-brom-pyridin-5-sulfosäure gewonnen. Die genannten Säuren wurden noch durch die Chloride und Amide, die in üblicher Weise erhalten wurden, charakterisiert.

Der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* danke ich für die Überlassung von Ausgangsmaterialien und den Herren Dr. med. et.

[1]) Tschitschibabin, a. a. O.

phil. Salomon und Dr. phil. Stein für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

I. a) *2-Sulfhydrat-5-nitropyridin* (I).

10 g 2-Chlor-5-nitro-pyridin werden mit der doppelt äquivalenten Menge festem Kaliumsulfhydrat (9 g) in methylalkoholischer Lösung versetzt, wobei das Reaktionsgemisch ins Sieden gerät; zur Vervollständigung der Umsetzung wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird das abgeschiedene Kaliumchlorid abgesaugt. Der nach dem Abtreiben des Methylalkohols erhaltene Rückstand wird mit wenig Wasser aufgeschlämmt, angesäuert und der anfallende orangerote Niederschlag aus wäßrigem Methanol umkrystallisiert. Man erhält so das Sulfhydrat als krystallinen ziegelroten Körper, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht, in warmem Wasser mäßig löslich. Schmelzp. 168° unter Zersetzung. Ausbeute etwa 90 Proc. d. Th.

4,769 mg Subst.: 6,673 mg CO_2, 1,035 mg H_2O. — 2,835 mg Subst.: 0,413 ccm N (22°, 765 mm). — 0,2 g Subst.: 0,3051 g $BaSO_4$.

$C_5H_4N_2O_2S$	Ber.	C 38,4	H 2,56	N 17,95	S 20,5
	Gef.	„ 38,16	„ 2,42	„ 18,18	„ 20,95.

b) *5,5'-Dinitro-2,2'-pyridin-disulfid.*

Eine warme wäßrige Lösung des 2-Sulfhydrat-5-nitro-pyridin wird mit einigen Tropfen 10-proc. Wasserstoffsuperoxyd versetzt, wobei ein gelblichweißer Körper ausfällt, der nach dem Umlösen aus wäßrigem Methanol feine weiße krystalline Nadeln vom Schmelzp. 150—51° bildet.

3,783 mg Subst.: 5,332 mg CO_2, 0,421 mg H_2O. — 4,988 mg Subst.: 0,760 ccm N (21°, 757 mm). — 0,1030 g Subst.: 0,1597 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_6N_4O_4S_2$	Ber.	C 38,7	H 1,39	N 18,06	S 20,7
	Gef.	„ 38,44	„ 1,24	„ 17,62	„ 21,3.

2. a) *2-Sulfhydrat-5-chlorpyridin* (II).

6 g 2,5-Dichlorpyridin werden mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat in methylalkoholischer Lösung im Bomben-

rohr 16 Stunden auf 110° gehalten. Das gelbgrüne Reaktionsprodukt wird mit Natriumcarbonatlösung herausgespült. Das nach dem Filtrieren und Versetzen mit Salzsäure ausfallende Produkt bildet nach dem Umlösen aus siedendem Benzol eine gelbgrüne Krystallmasse vom Schmelzp. 198°. Ausbeute etwa 60 Proc. d. Th.

3,112 mg Subst.: 4,698 mg CO_2, 0,741 mg H_2O. — 5,469 mg Subst.: 0,470 ccm N (22°, 737 mm). — 0,1781 g Subst.: 0,1739 g AgCl.

C_5H_4NClS	Ber.	C 41,4	H 2,76	N 9,64	Cl 24,30
	Gef.	„ 41,17	„ 2,69	„ 9,43	„ 24,15.

b) *5,5'-Dichlor-2,2'-pyridin-disulfid.*

Die natriumcarbonatalkalische Lösung des 2-Sulfhydrat-5-chlorpyridins wird tropfenweise mit einer 10-proc. Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt. Das hierbei sofort ausfallende gelblichweiße Disulfid erhält man nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Methanol in gelbstichigen Nadeln vom Schmelzp. 80°.

4,768 mg Subst.: 0,399 ccm N (21°, 773 mm).

$C_{10}H_6N_2Cl_2S_2$	Ber. N 9,69	Gef. N 9,79.

3. *2-Sulfhydrat-5-brom-pyridin* (III).

6 g 2-Chlor-5-brompyridin werden wie unter 2a mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat umgesetzt. Aufarbeitung wie dort. Vor dem Umkrystallisieren des Produktes aus Benzol wird nochmals aus Soda umgefällt. Gelbgrüne Krystalle vom Schmelzp. 203 bis 204°. Ausbeute etwa 60 Proc. d. Th.

8,007 mg Subst.: 0,518 ccm N (19°, 762 mm). — 0,2270 g Subst.: 0,2240 g AgBr. — 0,2214 g Subst.: 0,2804 g $BaSO_4$.

C_5H_4NBrS	Ber.	N 7,4	Br 42,08	S 16,9
	Gef.	„ 7,43	„ 41,99	„ 17,39

Das zugehörige *Disulfid* erhält man, wie unter 2b) beschrieben; Schmelzp. 102°.

5,341 mg Subst.: 0,339 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{10}H_6N_2Br_2S_2$	Ber. N 7,40	Gef. 7,72

4. *2-Sulfhydrat-5-jodpyridin* (IV).

6 g 2-Chlor-5-jodpyridin werden mit der äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat in methylalkoholischer Lösung 24 Stunden auf 95° im Einschlußrohr erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird wie unter 2a)

aufgearbeitet. Zur Entfernung von elementarem Schwefel wird der erhaltene Rückstand mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Schmelzp. 210 bis 211°. Ausbeute etwa 25 Proc. d. Th. Ein großer Teil des 2-Chlor-5-jodpyridin wird unverändert zurückgewonnen.

4,831 mg Subst.: 0,267 ccm N (23°, 765 mm). — 0,204 g Subst.: 0,2056 g AgJ. — 0,2120 g Subst.: 0,2126 g $BaSO_4$.

C_5H_4NJS	Ber.	N 5,9	J 53,8	S 13,50
	Gef.	„ 6,27	„ 53,84	„ 13,72.

Das Disulfid bildet ein weißes Krystallmehl vom Schmelzp. 155°.

4,818 mg Subst.: 0,244 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{10}H_6N_2J_2S_2$ Ber. N 5,90 Gef. N 5,79.

5. a) *2,2'-Pyridin-disulfid aus 2-Chlor-5-jod-pyridin.*

Beim Erhitzen von 8,4 g 2-Chlor-5-jodpyridin mit 2,4 g (äquivalente Menge) Kaliumsulfhydrat in methylalkoholischer Lösung 14 Stunden auf 130°. zeigte sich an der Bombenwand ein weißer Körper, der abfiltriert und aus Ligroin umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 58°. Er erweist sich als das von Marckwald[1]) beschriebene Disulfid des 2-Sulfhydratpyridins.

Aus dem Filtrat wurde außerdem noch das 2-Sulfhydrat-pyridin vom Schmelzp. 125° isoliert. 2-Sulfhydrat-5-jodpyridin konnte in dem Reaktionsgemisch nicht aufgefunden werden.

b) *Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 2-Oxy-5-jodpyridin.*

Bei der Einwirkung der äquivalenten Menge Phosphorpentasulfid auf das 2-Oxy-5-jodpyridin bei 185° erhält man einen festen, teilweise verharzten Kuchen. Durch Zerkleinern und Ausziehen mit Alkali und wieder Ansäuern wird nach der Reinigung in üblicher Weise lediglich das *2-Sulfhydratpyridin* gewonnen, das durch Schmelzpunkt und Analyse identifiziert wurde.

6. *2-Sulfhydrat-3-chlor-5-nitropyridin* (V).

6 g in 30 ccm Methylalkohol gelöstes 2,3-Dichlor-5-nitropyridin werden unter mäßiger Kühlung mit 5 g in 15 ccm 30-proc. Methylalkohol gelöstem Sulfhydrat versetzt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Salzgemisch abfiltriert, in Wasser gelöst und nach der Filtration das Mercaptan mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Aus Methylalkohol erhält man rotbraune Krystalle vom Schmelzp. 193—194°, Ausbeute etwa 70 Proc. der Theorie.

---

[1]) B. **33**, 1556 (1900).

0,1740 g Subst.: 0,2048 g CO_2, 0,0315 g H_2O. — 0,1488 g Subst.: 18,7 ccm N (20°, 762 mm). — 0,1396 g Subst.: 0,1056 g AgCl. — 0,1542 g Subst.: 0,1856 g $BaSO_4$.

$C_5H_3O_2N_2Cl$	Ber.	C 31,49	H 1,59	N 14,70	Cl 18,61	S 16,83
	Gef.	„ 32,10	„ 2,02	„ 14,68	„ 18,71	„ 16,53.

Disulfid. 1,4 g 2-Sulfhydrat-3-chlor-5-nitro-pyridin, gelöst in 50 ccm Methylalkohol, werden mit 1 g in 25 ccm Methylalkohol gelöstem Jod versetzt, wobei sogleich die Abscheidung des Disulfids erfolgt. Aus Aceton gelbe Nadeln vom Schmelzp. 203—204°, Ausbeute etwa 75 Proc. d. Th.

0,1186 g Subst.: 0,1426 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_4O_4N_4Cl_2S_2$ Ber. S 16,92 Gef. S 16,51.

7. *2-Sulfhydrat-3-brom-5-nitropyridin* (VI).

Zu einer Lösung von 23,8 g 2-Chlor-3-brom-5-nitropyridin in 100 ccm Methanol wird eine Lösung von 20 g Kaliumsulfhydrat in 60 ccm 30-proc. Methanol tropfenweise hinzugegeben. Die tiefdunkelrote Lösung wird vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid getrennt. Nach dem Verjagen des Methanols im Vakuum wird der Rückstand in Wasser aufgenommen und durch Filtration vom ausgeschiedenen Schwefel befreit. Das Mercaptan wird durch Zugabe von Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch mehrfaches Lösen in 2 n-Natronlauge und Wiederausfällen gereinigt. Schmelzpunkt unter Zersetzung bei 189°. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th. Gut löslich in Alkohol und Aceton.

0,1590 g Subst.: 16,45 ccm N (24°, 762 mm). — 0,2024 g Subst.: 0,1989 g $BaSO_4$.

$C_5H_3O_2N_2BrS$ Ber. N 11,92 S 13,64 Gef. N 11,92 S 13,50

8. *2-Sulfhydrat-3-jod-5-nitro-pyridin* (VII).

Zu einer Lösung von 28,5 g 2-Chlor-3-jod-5-nitro-pyridin in 200 ccm Methylalkohol wird eine Lösung von 20 g Kaliumsulfhydrat in 60 ccm 30-proc. Methylalkohol tropfenweise hinzugegeben. Aufarbeitung wie unter 7. Schmelzp. 195° unter Zersetzung, Ausbeute 60—65 Proc. Löslichkeit wie 7.

0,1743 g Subst.: 14,8 ccm N (21°, 750 mm). — 0,2136 g Subst.: 0,1799 g $BaSO_4$.

$C_5H_3O_2N_2JS$ Ber. N 9,93 S 11,38 Gef. N 9,73 S 11,57

9. *2-Sulfhydrat-5-amino-pyridin.*

In eine Lösung von 60 g Zinnchlorür in 75 ccm konz. Salzsäure werden unter Kühlung 15 g 2-Sulfhydrat-5-nitro-

pyridin eingetragen und 1 Stunde auf dem siedendem Wasserbad belassen. Das ausgefallene orangefarbene Zinndoppelsalz wird elektrolytisch entzinnt. Nach dem Einengen im Vakuum wird mit Natronlauge genau neutralisiert und von evtl. noch ausfallenden geringen Verunreinigungen abgesaugt. Bei längerem Stehen unter sorgfältigem Luftabschluß fällt allmählich ein brauner Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser goldglänzende Nadeln vom Schmelzp. 170—171° bildet. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

3,061 mg Subst.: 5,329 mg CO_2, 1,371 mg H_2O. — 3,870 mg Subst.: 0,755 ccm N (22°, 755 mm). — 0,1957 g Subst.: 0,3636 g $BaSO_4$.

$C_5H_6N_2S$	Ber.	C 47,62	H 4,76	N 22,2	S 25,39
	Gef.	„ 47,48	„ 5,01	„ 21,93	„ 25,52.

Die Aminogruppe konnte durch Diazotierung und Kuppeln mit β-Naphthol charakterisiert werden. Man erhält einen tiefroten Farbstoff.

10. *2-Sulfhydrat-pyridin-5-carbonsäure* (VIII).

a) Aus 2-Chlor-pyridin-5-carbonsäure. 3 g 2-Chlor-pyridin-5-carbonsäure werden mit etwa der doppelt äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat (4 g) in 15 ccm Methylalkohol im Bombenrohr 12 Stunden auf 130° gehalten. Der Bombeninhalt wird mit Natriumcarbonatlösung herausgespült und ergibt nach dem Filtrieren und Ansäuern mit Salzsäure einen käsigen gelben Niederschlag. Nach dem Waschen mit Wasser und Methanol wird mit Schwefelkohlenstoff nachgespült. Die so gereinigte Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 272°. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th. Schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in Äther und Alkohol.

4,28 mg Subst.: 0,327 ccm N (22°, 756 mm).

$C_6H_5NO_2S$	Ber. N 9,03	Gef. N 8,86.

b) Aus 2-Sulfhydrat-pyridin-5-thionsäureamid (XII). 2,5 g 2-Sulfhydrat-pyridin-5-thionsäureamid werden mit 6 g konz. Salzsäure 6 Stunden im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 10a. Schmelzpunkt 272° unter Zersetzung, Ausbeute etwa 60 Proc. d. Th.

4,179 mg Subst.: 7,11 mg CO_2, 1,320 mg H_2O. — 5,877 mg Subst.: 0,480 ccm N (24°, 754 mm). — 0,2442 g Subst.: 0,3771 g $BaSO_4$.

$C_6H_5NO_2S$	Ber.	C 46,45	H 3,23	N 9,03	S 20,64
	Gef.	„ 46,41	„ 3,54	„ 9,31	„ 21,21.

11. *Goldsalz* der *2-Sulfhydrat-pyridin-5-carbonsäure.*

1 g 2-Sulfhydratpyridin-5-carbonsäure wird in Natriumcarbonatlösung gelöst und mit der äquivalenten Menge Goldchlorid (0,652 g) in wäßriger Lösung vorsichtig versetzt. Der anfangs auftretende Niederschlag von braunem Goldhydroxyd löst sich bei einigem Umschütteln sofort wieder auf. Dann wird durch Ansäuern mit Essigsäure ein gelblich-brauner Niederschlag hervorgerufen, den man mit Wasser auswäscht. Schmelzp. 253°. Es handelt sich um das Goldsalz der 2-Sulfhydrat-pyridin-5-carbonsäure.

0,2354 g Subst.: 0,2936 g CO_2, 0,0487 g H_2O. — 7,590 mg Subst.: 0,415 ccm N (23°, 757 mm). — 0,1896 g Subst.: 0,2175 g $BaSO_4$. — 0,2583 g Subst.: 0,0724 g Au.

$C_{18}H_{12}N_3O_6S_3Au$

Ber.	C	34,01	H	2,31	N	6,37	S	14,57	Au 29,82
Gef.	„	32,78	„	1,82	„	5,86	„	15,76	„ 28,03.

Die 0,5-proc. natriumcarbonatalkalische Lösung des Goldsalzes ist monatelang unverändert haltbar.

12. *2-Sulfhydrat-pyridin-3-thionsäure-amid* (XII).

10 g 2-Chlor-5-cyanpyridin werden mit einer methylalkoholischen Lösung von 10,3 g Kaliumsulfhydrat 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Entfernung des abgeschiedenen Chlorkaliums wird der Alkohol verjagt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Beim Ansäuern mit Essigsäure fällt ein gelbbrauner Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser feine gelbe Nadeln vom Schmelzp. 252° (unter Zersetzung) liefert; leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser. Ausbeute etwa 30 Proc. der Theorie.

4,530 mg Subst.: 6,984 mg CO_2, 1,320 H_2O. — 4,210 mg Subst.: 0,595 ccm N (22°, 760 mm). — 0,1646 g Subst.: 0,4395 g $BaSO_4$.

$C_6H_6N_2S_2$	Ber.	C	42,35	H	3,52	N	16,48	S	37,64
	Gef.	„	42,05	„	3,26	„	16,35	„	36,67.

13. *2-Sulfhydrat-3-chlor-pyridin-5-thionsäureamid* (XIII).

Zu einer Lösung von 4,4 g 2,3-Dichlor-5-cyanpyridin in 50 ccm Methanol wird tropfenweise eine Lösung von 10 g Kaliumsulfhydrat in 33 ccm 25-proc. Methanol gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach $^1/_2$ stündigem Sieden wird vom ausgefallenen Kaliumchlorid getrennt und der Methylalkohol im Vakuum verjagt. Der Rückstand

wird in Wasser aufgenommen und durch Filtrieren vom ausgeschiedenen Schwefel befreit. Das Mercaptan wird aus der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und zwecks Reinigung noch einige Male aus 2 n-Natronlauge mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die so erhaltene feinpulverige Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 193°; löslich in Methyl-, Äthylalkohol und Aceton, schwer in den anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 55 Proc. d. Th.

5,379 mg Subst.: 0,635 ccm N (23°, 762 mm). — 0,1246 g Subst.: 0,2831 g $BaSO_4$.

$C_6H_5N_2S_2Cl$ Ber. N 13,69 S 31,34 Gef. N 13,65 S 31,21.

14. *2-Sulfhydrat-3-brom-pyridin-5-thionsäureamid* (XIV).

Eine Lösung von 5,3 g 2-Chlor-3-brom-5-cyanpyridin in 50 ccm Methanol wird mit einer Lösung von 10 g Kaliumsulfhydrat in 25 ccm Wasser versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde unter Rückfluß sieden und arbeitet wie unter 13. auf. Das erhaltene 2-Sulfhydrat-3-brom-pyridin-5-thionsäureamid schmilzt unter Zersetzung bei 195°. Löslichkeitsverhältnisse und Ausbeute wie 13.

0,2046 g Subst.: (nach Kjeldahl) 16,1 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (vorgel. 25 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4; zur. 8,9 ccm $^n/_{10}$-NaOH). — 0,2003 g Subst.: 0,3739 g $BaSO_4$.

$C_6H_5N_2S_2Br$ Ber. N 11,24 S 25,74 Gef. N 11,02 S 25,64.

15. *2-Sulfhydrat-3-jod-pyridin-5-thionsäureamid* (XV).

Zu einer Lösung von 6,6 g 2-Chlor-3-jod-5-cyanpyridin in 25 ccm Methanol fügt man tropfenweise eine Lösung von 10 g Kaliumsulfhydrat in 36 ccm 30-proc. Methanol und läßt dann noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade mäßig sieden. Aufarbeitung wie unter 13. Die so erhaltene feinpulverige Substanz schmilzt bei 194° unter Zersetzung. Löslichkeitsverhältnisse wie 13. Ausbeute etwa 45 Proc. d. Th.

5,894 mg Subst.: 0,498 ccm N (22°, 756 mm). — 0,2470 g Subst.: 0,3884 g $BaSO_4$.

$C_6H_5N_2S_2J$ Ber. N 9,46 S 21,67 Gef. N 9,73 S 21,60.

16. *2-Sulfhydrat-3-chlorpyridin-5-carbonsäure* (IX).

a) Aus 2-Sulfhydrat-3-chlor-pyridin-5-thionsäureamid. 2 g 2-Sulfhydryl-3-chlorpyridin-5-thiocarbamid werden mit 5 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 6 Stunden lang auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Sodalösung aufgenommen und nach Filtrieren mit verdünnter Schwefelsäure in Freiheit gesetzt. Zur Reinigung wird einige Male aus Sodalösung und verdünnter Schwefelsäure umgefällt. Die auf diesem Wege rein erhaltene Substanz schmilzt bei 235° und löst sich außer in Alkalien

und Alkalikarbonaten in Methanol, Äthylalkohol und Aceton. Die Ausbeute beträgt 60 Proc. d. Th.

b) Aus 2,3-Di-chlorpyridin-5-carbonsäure. Eine Lösung von 3,5 g 2,3-Di-chlorpyridin-5-carbonsäure in 15 ccm Methanol wird mit einer Lösung von 6 g Kaliumsulfhydrat in 15 ccm Methanol und 7 ccm Wasser zusammengegeben. Das Gemisch erhitzt man $1-1^1/_2$ Stunden im Einschlußrohr auf 120°. Nach dem Entleeren des Rohres und Abfiltrieren des ausgefallenen Kaliumchlorides dampft man den Methylalkohol im Vakuum ab und nimmt den Rückstand mit Wasser auf. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird das Mercaptan ausgefällt und durch Umfällen aus Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Die so gewonnene Substanz erweist sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnis als identisch mit der auf dem oben angegebenen Wege erhaltenen 2-Sulfhydryl-3-chlorpyridin-5-carbonsäure.

5,694 mg Subst.: 0,349 ccm N (22°, 754 mm).

$C_6H_4O_2NSCl$ Ber. N 7,39 Gef. N 7,04.

17. *2-Sulfhydryl-3-brompyridin-5-carbonsäure* (X).

2,5 g 2-Sulfhydryl-3-brompyridin-5-thiocarbamid werden mit 5 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 6 Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohrinhalt wird bis zur alkalischen Reaktion mit Sodalösung versetzt und filtriert. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wird die 2-Sulfhydryl-3-brompyridin-5-carbonsäure in Freiheit gesetzt, die nach Reinigung durch mehrfaches Umfällen aus Sodalösung mit verdünnter Schwefelsäure bei 230° schmilzt. Die Substanz löst sich in Alkalien und Alkalikarbonaten und ferner in Methanol, Äthylalkohol und Aceton. Ausbeute etwa 60 Proc. d. Th.

6,998 mg Subst.: 0,358 ccm N (22°, 762 mm). — 0,1523 g Subst.: 0,1501 g $BaSO_4$.

$C_6H_4O_2NSBr$ Ber. N 5,98 S 13,70 Gef. N 5,93 S 13,54.

18. *2-Sulfhydryl-3-jodpyrydin-5-carbonsäure* (XI).

3 g 2-Sulfhydryl-3-jodpyridin-5-thiocarbamid werden mit 5 ccm konz. Salzsäure im Einschlußrohr 6 Stunden auf 120° erhitzt. Aufarbeitung wie unter 17. Schmelzp. 232° unter Zersetzung. Löslichkeit wie unter 17. Ausbeute 55 Proc. d. Th.

0,3128 g Subst.: (nach Kjeldahl) 11,35 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (vorgelegt 25 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4; zur. 13,65 ccm $^n/_{10}$-NaOH).

$C_6H_4O_2NSJ$ Ber. N 4,99 Gef. N 5,08.

19. *2-Amino-3-nitro-pyridin-5-sulfosäure* (XVII).

50 g 2-Amino-pyridin-5-sulfosäure (gelöst in 500 g konz. Schwefelsäure) werden mit 20 g rauchender Salpetersäure

(D. 1,5), die in 200 g konz. Schwefelsäure gelöst sind, unter Eiskühlung und Turbinieren versetzt. Das Reaktionsgemisch wird sodann auf 1500 g Eiswassergemisch unter gutem Umrühren gegossen. Hierbei scheiden sich sofort schwach gelbbraun gefärbte Krystalle ab. Durch längeres Stehenlassen wird die Abscheidung vervollständigt. Die erhaltene Sulfosäure wird durch Lösen in kaltem Wasser und Zusatz von konz. Schwefelsäure umgefällt und gereinigt. Man erhält so etwa 60—70 Proc. der theoretischen Ausbeute. Die Säure zeigt über 200° allmähliche Braunfärbung und zersetzt sich bei etwa 260°. Sie ist selbst in kaltem Wasser leicht löslich und kann daraus bequem durch Zusatz von Schwefelsäure wieder ausgefällt werden.

0,2229 g Subst.: 0,2273 g CO_2, 0,0491 g H_2O. — 0,0868 g Subst.: 14 ccm N (20°, 775 mm).

$C_5H_5O_5N_3S$	Ber.	C 27,4	H 2,3	N 19,17
	Gef.	„ 27,8	„ 2,5	„ 19,12.

20. *2-Amino-3-brompyridin-5-sulfosäure* (XVIII).

Zu einer Lösung von 17,4 g 2-Amino-5-sulfosäure in 100 ccm heißem Wasser gibt man unter Rühren und Rückflußkühlung 16 g Brom tropfenweise hinzu und läßt erkalten. Beim Stehen krystallisiert die 2-Amino-3-brompyridin-5-sulfosäure in großen, gelblichen Nadeln aus. Die aus Wasser umkrystallisierte weiße Substanz ist oberhalb 300° noch nicht geschmolzen und ist außer in Wasser in sämtlichen Lösungsmitteln unlöslich. Die Ausbeute ist nahezu theoretisch.

0,1402 g Subst.: 13,3 ccm N (22°, 760 mm). — 0,1866 g Subst.: 0,1394 g AgBr.

$C_5H_5O_2N_2SBr$	Ber.	N 11,07	Br 31,58	Gef.	N 10,98 Br 31,79.

21. *2-Chlorpyridin-5-sulfosäurechlorid.*

10 g 2-Oxy-pyridin-5-sulfosäure werden mit 18 g Phosphorpentachlorid gut vermischt und nach Zugabe einiger Tropfen Phosphoroxychlorid 4 Stunden unter Rückfluß im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das noch flüssige Produkt auf Eis gegossen und das ölig ausfallende, alsbald erstarrende 2-Chlorpyridin-5-sulfosäurechlorid ab-

gesaugt. Aus Petroläther, weiße Nadeln vom Schmelzp. 51°, löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 66 Proc.

0,3122 g Subst. (nach Kjeldahl 14,9 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4; vorgel. 25 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4; zur. 10,1 ccm $^n/_{10}$-NaOH). — 0,1574 g Subst.: 0,2126 g AgCl.

$C_5H_3O_2NSCl_2$ Ber. N 6,60 Cl 33,45 Gef. N 6,68 Cl 33,41.

22. *2-Chlorpyridin-5-sulfosäureamid.*

In 5 g auf dem Wasserbade in einer Schale geschmolzenes 2-Chlorpyridin-5-sulfosäurechlorid werden 3 g Ammoniumcarbonat portionsweise unter Rühren eingetragen bis die Masse erstarrt. Dann rührt man mit wenig Wasser an, bis die Kohlendioxydentwicklung beendet ist, saugt ab und wäscht mit Eiswasser nach. Aus Wasser umkrystallisiert bildet die in organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz perlmutterartig glänzende Blättchen, Schmelzp. 159°. Ausbeute 95 Proc. d. Th.

0,1424 g Subst.: 18,6 ccm N (21°, 745 mm). — 0,1196 g Subst.: 0,1456 g $BaSO_4$.

$C_5H_5O_2N_2SCl$ Ber. N 14,56 S 16,60 Gef. N 14,86 S 16,34.

23. *2-Chlorpyridin-5-sulfosäure* (XIX).

Zu einer Lösung von 20 g 2-Chlorpyridin-5-sulfosäurechlorid in 60 ccm Äther gibt man 20 ccm konz. Salzsäure und läßt dieses Gemisch 24 Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß mäßig sieden. Dann bewahrt man das Reaktionsgefäß noch einige Zeit in Eiswasser und filtriert die ausgeschiedenen nadelförmigen Krystalle ab. Nach dem Nachwaschen mit Äther und Aceton und Trocknen im Exsiccator neben Ätzkali liegt die reine 2-Chlorpyridin-5-sulfosäure vor. Die Substanz schmilzt unter Verfärbung bei 265° und ist außerordentlich leicht in Wasser löslich, wogegen sie in absoluten organischen Lösungsmitteln sich als vollkommen unlöslich erweist. Die Ausbeute beträgt bei der angegebenen Verseifungsdauer 35 Proc. d. Th.

0,1138 g Subst.: 7,1 ccm N (21°, 752 mm). — 0,2006 g Subst.: 0,1476 g AgCl.

$C_5H_4O_3NSCl$ Ber. N 7,23 Cl 18,33 Gef. N 7,17 Cl 18,20.

24. *2-Chlor-3-brompyridin-5-sulfosäurechlorid.*

25,3 g 2-Amino-3-brompyridin-5-sulfosäure werden in 115 ccm 20-proc. Salzsäure eingetragen und mit 7,6 g Natrium-

nitrit in 30 ccm Wasser diazotiert. Die Lösung der als Zwischenprodukt, mit Natriumchlorid verunreinigten, vorliegenden 2-Oxy-3-brompyridin-5-sulfosäure wird zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit 30 g Phosphorpentachlorid und einigen Tropfen Phosphoroxychlorid $3^1/_2$ bis 4 Stunden im Ölbad auf 120—130° erhitzt. Das nach dem Abkühlen noch flüssige Produkt wird auf Eis gegossen und das zunächst ölig ausfallende, alsbald erstarrende 2-Chlor-3-brom-pyridin-5-sulfosäurechlorid abgesaugt. Aus Petroläther weiße Nadeln, die bei 72° schmelzen und in allen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Ausbeute beträgt, auf 2-Amino-3-brompyridin-5-sulfosäure bezogen, 65 Proc. d. Th.

0,2976 g Subst. (nach Kjeldahl) 10,6 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (vorgel. 25 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4; zur. 14,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH). — 0,1600 g Subst.: 0,1580 g AgCl (2 AgCl + AgBr = 0,2615 g), 0,1035 g AgBr.

$C_5H_2O_2NSCl_2Br$	Ber.	N 4,82	Cl 24,38	Br 27,47
	Gef.	„ 4,99	„ 24,43	„ 27,53.

25. *2-Chlor-3-brompyridin-5-sulfosäureamid.*

In 7,5 g auf dem Wasserbade in einer Schale geschmolzenes 2-Chlor-3-brompyridin-5-sulfochlorid werden 3 g Ammoniumcarbonat unter Rühren portionsweise eingetragen, bis die Masse erstarrt. Dann rührt man mit wenig Wasser an, wartet die Beendigung der Kohlensäureentwicklung ab, saugt dann den Krystallbrei scharf ab und wäscht ihn mit Eiswasser. Die aus Wasser umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 150° und ist nur in Wasser löslich. Die Ausbeute beträgt 90 Proc. der Theorie.

0,1480 g Subst.: 13 ccm N (17°, 763 mm).

$C_5H_4O_2N_2SClBr$	Ber. N 10,32	Gef. N 10,38.

26. *2-Chlor-3-brompyridin-5-sulfosäure* (XX).

Zu einer Lösung von 15 g 2-Chlor-3-brompyridin-5-sulfosäure chlorid in 60 ccm Äther gibt man 20 ccm konz. Salzsäure und läßt dieses Gemisch 24 Stunden lang auf dem Wasserbad mäßig sieden. Tritt nach starker Abkühlung noch keine Krystallisation ein, so engt man das Reaktionsgemisch im Vakuum unter Vorlegung von Ätzkali vorsichtig ein und versetzt wieder mit dem gleichen Volumen Äther. Die ausgeschiedenen farblosen Krystalle filtriert man ab und wäscht sie gründlich mit Äther und Aceton. Nach dem Trocknen im Exsiccator neben Ätzkali wird so ein nicht immer ganz reines Produkt von 2-Chlor-3-brompyridin-

5-sulfosäure erhalten, das erst oberhalb 280° schmilzt. Die Substanz ist außerordentlich leicht in Wasser löslich, unlöslich in organischen Lösungsmitteln und nur sehr schwierig aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierbar. Ausbeute bei der angegebenen Verseifungsdauer 30 Proc. d. Th.

0,1856 g Subst.: 7,15 ccm N (22°, 767 mm).

$C_5H_3O_3NSClBr$ Ber. N 5,1 Gef. N 4,5.

Über 2-Pyridon-3-arsinsäure;

von *A. Binz* und *H. Maier-Bode.*

XIII. Mitteilung[1]) über Derivate des Pyridins

von A. Binz und C. Räth.

[Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 20. März 1931.)

Die bemerkenswerten Eigenschaften der 2-Pyridon-5-arsinsäure (I)[2]), bestehend in einer außergewöhnlichen Ungiftigkeit und Haftfestigkeit des Arsens verbunden mit therapeutischer Wirksamkeit, ließen es wünschenswert erscheinen, auch die *2-Pyridon-3-arsinsäure* (II) herzustellen. Wir gingen zu diesem Zwecke aus vom 2-Oxy-3-nitro-pyridin, dessen Konstitution durch Tschitschibabin sichergestellt[3]) ist, reduzierten es zu 2-Oxy-3-amino-pyridin-mono-chlorhydrat und konnten auf dem Diazoweg mit guter Ausbeute Arsen einführen.

Die 2-Pyridon-3-arsinsäure ist in Wasser schwerer löslich als die isomere Verbindung. Die Erträglichkeit im Tierversuch

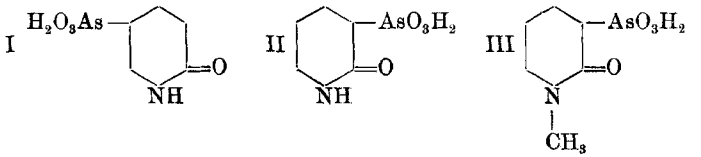
---

[1]) XII. Mitt. A. **487**, 105 (1931).

[2]) Vgl. unsere V. Mitt. A. **475**, 136 (1929) Anm. 2 und Z. Ang. **43**, 452 (1930), ferner Bio. Z. **203**, 219 (1928), **205**, 491 (1929).

[3]) Tschitschibabin u. Bylinkin, C. **1923**, III, 1020; Tschitschibabin u. Schapiro, C. **1923**, III, 1025; Tschitschibabin u. Kirsanow, B. **60**, 766 (1927).

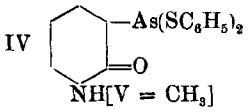
ist viel geringer als die der 2-Pyridon-5-arsinsäure (beide als Mono-Na-Salze angewandt) und, im Gegensatz zu Verbindung I, konnten mit Verbindung II Mäuse, die mit Trypanosomen infiziert waren, nicht geheilt werden. Säure II verhält sich darin geradeso wie die 2-Pyridon-5-jod-3-arsinsäure.[1])



Das Arsen in 5-Stellung (I) ist, wie schon mitgeteilt[2]), gegen überhitztes Wasser viel haftfester als bei der p-Oxyphenylarsinsäure, aber die Haftfestigkeit in 3-Stellung (II) erwies sich als noch viel größer. 8-stündiges Erhitzen mit Wasser bei 170° spaltet bei der 2-Pyridon-3-arsinsäure und ihrem Mono-Natriumsalz keine Arsensäure ab, beim Dinatriumsalz nur Spuren.

Die Methylierung von Verbindung II führte zur *N-Methyl-2-pyridon-3-arsinsäure* (III). Eine tautomere 2-Methoxypyridin-3-arsinsäure wurde nicht beobachtet, und wir halten das Entstehen erheblicher Mengen letzterer Verbindung aus Analogiegründen nicht für wahrscheinlich, da beim Methylieren von 5-Nitro- und 5-Jod-2-pyridon die Methylierung hauptsächlich am Stickstoff stattfindet[3]).

Wir charakterisierten die Säuren II und III weiter durch die Darstellung der zugehörigen Arsinoxyde und durch Kondensation der letzteren mit Thiophenol zu *2-Pyridon-3-di-(phenylmercapto)-arsin* (IV) und *N-Methyl-2-pyridon-3-di-(phenylmercapto)-arsin* (V).



[1]) Binz, Räth u. Urbschat, A. **475**, 142 (1929); Binz u. Räth, Bio. Z. **203**, 222 (1928).

[2]) Binz, Räth u. Maier-Bode, A. **480**, 172 (1930).

[3]) C. Räth, A. **484**, 52 (1930).

Schließlich haben wir erneut[1]) die Reaktionen geprüft, welche beim Verschmelzen von 2-Pyridon mit Arsensäure stattfinden. Das hierbei entstehende Arsinsäuregemisch läßt sich als solches schwer entwirren. Nicht nur ist dafür der Unterschied in der Löslichkeit der Reaktionsprodukte zu gering, sondern es kann auch vorkommen, wie wir durch Mischen der 2-Pyridon-3-arsinsäure mit 2-Pyridon-5-arsinsäure feststellten, daß ein solches Gemisch sich leichter in Wasser löst als die Komponenten, wodurch die Möglichkeit einer Trennung stark beeinträchtigt wird.

Dagegen fanden wir beim Studium der 2-Pyridon-3-arsinsäure, daß deren Natriumsalze sich in ihrer Löslichkeit von denen der 2-Pyridon-5-arsinsäure stark unterscheiden, und daß insbesondere das 2-pyridon-3-arsinsaure Mono-natriumsalz wesentlich schwerer löslich ist als das Isomere. Hierauf gründeten wir eine neuartige Aufarbeitung der Schmelze. Die entstandenen Arsinsäuren wurden abgeschieden, in der äquivalenten Menge Alkali zu Mono-natriumsalzen gelöst und mit Methanol versetzt. Hierbei blieb 2-pyridon-5-arsinsaures Natrium in Lösung, während das Salz einer Säure ausfiel, die sich nach ihrer Isolierung in bezug auf Krystallform, Schmelzpunkt, Methylderivat III und Thiolderivate IV und V nicht von 2-Pyridon-3-arsinsäure unterschied. Desgleichen erhielten wir durch Verschmelzen von N-Methyl-2-pyridon mit Arsensäure ein Produkt von den Eigenschaften der N-Methyl-2-pyridon-3-arsinsäure, ohne daß in diesem Fall die isomere Verbindung beobachtet wurde.

Da bei der Aufarbeitung und Umwandlung des Schmelzproduktes aus 2-Pyridon und Arsensäure sich bei unseren früheren Versuchen unter den Derivaten von bekannter Stellung der Substituenten nur solche hatten isolieren lassen, die von der 5-Arsinsäure ableitbar waren, so wurde in unserer VI. Mitteilung auf Tautomerie geschlossen. Die betreffenden Erscheinungen dürften aber nach dem nunmehr neu bei-

[1]) Vgl. die VI. Mitteilung: Binz, Räth, Maier-Bode, A. 478, 22 (1930).

gebrachten Material auf Stellungsisomerie zurückzuführen sein[1]), ähnlich wie bei der Arsenierung von Phenol[2]).

Was die von uns bevorzugten Pyridonformeln angeht, so wurde schon früher[3]) ausgeführt, daß nicht mit Sicherheit zu entscheiden ist, ob Keto- oder Hydroxylsauerstoff vorliegt. Hier wäre die Bestimmung der Molekularrefraktionen erforderlich, die für das 2-Pyridon durch von Auwers[4]), für aliphatische und aromatische Verbindungen mit dreiwertigem Arsen durch Gryszkiewicz-Trochimowski[5]) zusammen mit Sikorski und Sporzynski ausgeführt wurde. Messungen für fünfwertiges Arsen, wie sie zur Beurteilung der Pyridonarsinsäuren erforderlich wären, liegen noch nicht vor. —

Der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* danken wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten.

Versuchsteil.

2-Pyridon-3-arsinsäure (II).

35 g 2-Oxy-3-amino-pyridin-chlorhydrat in 200 ccm Wasser und 28 ccm 30-proc. Salzsäure ließ man nach Diazotieren mit 16 g Natriumnitrit in 160 ccm Wasser unter Turbinieren in eine gekühlte Lösung von 23 g Arsentrioxyd in 420 ccm 5-proc. Natronlauge einfließen. Es wurde 2 Stunden gerührt, auf etwa 80° erwärmt, filtriert, mit Salzsäure angesäuert, nochmals filtriert und mit Tierkohle entfärbt. Das mit 90 g Natriumhypophosphit und etwas Kaliumjodid und 200 ccm konz. Salzsäure warm behandelte Filtrat gab die Arseno-

---

[1]) In diesem Sinne wären die Verbindungen, die wir in der VI. und in der VII. Mitteilung (A. **478**, 22; **480**, 172) unter II, X, IX und XI als 2-Oxy-pyridin-5-arsenderivate bezeichnet haben, in dieser Reihenfolge umzubenennen in die 2-Pyridon-3-arsenderivate II, III, IV und V, welche den Gegenstand der vorliegenden Mitteilung bilden. Das entsprechende gilt von den Verbindungen, die in der VI. Mitteilung (S. 25, 32, 35, 36) als 2,2'-Dioxy-5,5'-arseno-pyridin, 2-Oxy-pyridin-5-arsinoxyd, N-Methyl-2-pyridon-5-arsinoxyd, N,N'-Dimethyl-5,5'-arseno-2,2'-pyridon formuliert wurden.

[2]) Jacobs und Heidelberger, C. **1920**, I, 209.

[3]) A. **478**, 24 (1930). [4]) B. **63**, 2111 (1930).

[5]) C. **1927**, II, 380; **1929**, I, 484; **1930**, I, 2077.

verbindung. Daraus entstand mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, Tierkohle, Einengen im Vakuum die Arsinsäure in einer Ausbeute von 28 g. Aus Wasser farblose Nadeln, die ziemlich scharf bei 219—220° schmelzen, während die 2-Pyridon-5-arsinsäure keinen Schmelzpunkt zeigt.

Mikroskopisch sieht man bei der 2-Pyridon-5-arsinsäure vierseitige, anscheinend rechteckige Prismen mit charakteristischen Pyramidenflächen an den Enden. Die 2-Pyridon-3-arsinsäure dagegen zeigt dünne prismatische Stengel von anscheinend nicht rechteckigem Grundriß und unvollkommener, nicht genau feststellbarer Endbegrenzung. 100 ccm Wasser (18°) lösen 0,9 g (von 2-Pyridon-5-arsinsäure 1,5 g)[1]). Mischt man dagegen gleiche Teile von 2-Pyridon-3- und 2-Pyridon-5-arsinsäure, so lösen sich 2 g bei Zimmertemperatur in 100 ccm Wasser. Es ist dieselbe Löslichkeit, die in der VI. Mitteilung (S. 177) bei dem Gemisch der Schmelzsäuren („2-Oxy-pyridin-5-arsinsäure") gefunden wurde.

0,1792 g Subst.: 0,1796 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,3662 g Subst.: 16,5 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,1948 g Subst.: 0,1384 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_6O_4NAS$	Ber.	C 27,40	H 2,76	N 6,40	As 34,23
	Gef.	„ 27,34	„ 2,71	„ 6,31	„ 34,32.

Mono-natriumsalz. Eine Lösung von 5,475 g 2-Pyridon-3-arsinsäure in 25 ccm n-Natronlauge wurde in 250 ccm absoluten Alkohol eingegossen. Die Fällung wurde durch Zusatz von 150 ccm Äther nahezu quantitativ. Das hygroskopische Salz enthielt nach zweitägigem Trocknen bei 100° noch etwas Feuchtigkeit. 100 ccm Wasser von Zimmertemperatur lösen 14,5 g (von 2-Pyridon-5-arsinsaurem Mono-Na-Salz 51 g).

0,3020 g Subst.: 0,0876 g Na_2SO_4. — 0,2110 g Subst.: 0,1296 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_5O_4NAsNa$ Ber. Na 9,54 As 31,10 Gef. Na 9,39 As 29,65.

Di-natriumsalz. 5,475 g 2-Pyridon-3-arsinsäure in 25 ccm 2 n-Natronlauge gelöst, wurden wie oben aufgearbeitet.

0,3148 g Subst.: 0,1562 g Na_2SO_4. — 0,2170 g Subst.: 0,1238 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_5H_4O_4NAsNa_2$ Ber. Na 17,49 As 28,50 Gef. Na 16,05 As 27,54

100 ccm Wasser lösen bei 18° 20,5 g (von 2-pyridon-5-arsinsaurem Di-Na-Salz 37,7 g). Die Zahlen, welche in der VII. Mitteilung für die Löslichkeiten der Natriumsalze des Arsinsäuregemisches angegeben wurden, liegen zwischen den hier mitgeteilten Werten.

Die Haftfestigkeit des Arsens in der 2-Pyridon-3-arsinsäure und ihren Natriumsalzen wurde mit je $^1/_{200}$ Mol Substanz

[1]) Binz, Räth, Maier-Bode, A. 480, 177 (1930).

(d. i. 1,095 g Arsinsäure, 1,205 g Mono-Na-Salz, 1,315 g Di-Na-Salz) in 20 ccm Wasser in der früher angegebenen Weise[1]) durch Erhitzen im Bombenrohr auf 170° gemessen. Es ergab sich für 2-Pyridon-3-arsinsäure und ihr Mononatriumsalz bei 4- und 8-stündiger Erhitzungszeit keine Abspaltung von Arsensäure, beim Dinatriumsalz nach 4 Stunden keine, nach 8 Stunden spurenweise Abspaltung. Die Haftfestigkeit ist also noch größer als bei 2-Pyridon-5-arsinsäure und ihren Salzen. Auch bei diesen Messungen, ebenso wie bei den oben mitgeteilten die Löslichkeit betreffenden, sieht man, daß die Werte für Arsinsäuregemische (vgl. die VI. Mitteilung) zwischen denen für die Komponenten liegen.

Das *2-Pyridon-3-arsinoxyd* wurde erhalten durch Aufschlämmen von 5,5 g 2-Pyridon-3-arsinsäure in 150 ccm Wasser, 30 ccm 10-proc. Schwefelsäure und etwas Jodwasserstoff und Sättigen mit Schwefeldioxyd. Zuerst ging die Arsinsäure in Lösung, dann fiel das 2-Pyridon-3-arsinoxyd in mikrokrystallinen Nädelchen aus. Schwer löslich in Wasser. Ausbeute quantitativ. Schmelzpunkt nach dem Trocknen bei 100° im Vakuum bei 244—247°.

0,3492 g Subst.: 19,0 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,2042 g Subst.: 0,1698 g $Mg_2As_2O_7$

$C_5H_4O_2NAs$ Ber. N 7,57 As 40,52 Gef. N 7,62 As 40,18.

Das *3,3'-Arseno-2,2'-pyridon* wird erhalten durch Lösen von 2,2 g 2-Pyridon-3-arsinsäure in 150 ccm heißem Wasser, Abkühlen und Reduzieren mit 5 ccm 50-proc. unterphosphoriger Säure, 5 ccm konz. Salzsäure und etwas Jodwasserstoff. Die Substanz ist gelb und unlöslich in verdünnter Lauge.

2-Pyridon-3-di-(phenylmercapto)-arsin (IV).

1 g 2-Pyridon-3-arsinoxyd und 2 g Thiophenol wurden unter Kohlendioxyd im Schwefelsäurebad innerhalb 2 Stunden bis 130° erhitzt. Bei 105° entwich Wasserdampf und, das Arsinoxyd ging in Lösung. Nach dem Abkühlen wurde die zähe Flüssigkeit mit Methanol und Äther zur Krystallisation gebracht, mit Äther zur Entfernung des Diphenyldisulfids ausgewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Weiße Krystallhaufen, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Ausbeute 1,4 g. Schmelzp. 132°.

7,115 mg Subst.: 0,231 ccm N (22°, 755 mm). — 0,0848 g Subst.: 0,1019 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{14}ONS_2As$ Ber. N 3,62 S 16,56 Gef. N 3,73 S 16,51.

[1]) Binz, Räth u. Maier-Bode, A. 480, 172 (1930).

N-Methyl-2-pyridon-3-arsinsäure (III).

Eine Lösung von 6,6 g 2-Pyridon-3-arsinsäure in 45 ccm 5 n-Natronlauge wurde mit 6 ccm Dimethylsulfat verrührt und mit weiteren 6 ccm Dimethylsulfat auf dem Wasserbad 1 Stunde erhitzt. Die angesäuerte Lösung wurde mit Natriumhypophosphit und etwas Jodwasserstoff reduziert und die ausgefallene Arsenoverbindung mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd reoxydiert. Aus der entfärbten und eingeengten Lösung krystallisierten 6 g farblose Nadeln vom Zersetzungsp. 255—257° nach Umkrystallisation aus Wasser.

0,1458 g Subst.: 0,1666 g CO_2, 0,0452 g H_2O. — 0,2232 g Subst.: 0,1475 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_6H_8O_4NAs$	Ber.	C 30,90	H 3,46	As 32,17
	Gef.	„ 31,16	„ 3,47	„ 31,90.

Die Substanz ließ sich durch Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform und Mischschmelze von der durch Verschmelzen von N-Methyl-2-pyridon mit Arsensäure erhaltenen Arsinsäure[1]) nicht unterscheiden. Diese wäre demnach nicht als N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure, sondern als N-Methyl-2-pyridon-3-arsinsäure aufzufassen.

Es ist allerdings möglich, daß bei Variation der Versuchsbedingungen auch beim Verschmelzen von N-Methyl-2-pyridon mit Arsensäure beide isomere Arsinsäuren entstehen, oder daß bei unserem Versuch die N-Methyl-2-pyridon-5-arsinsäure in so geringer Menge vorlag, daß sie der Beobachtung entgangen ist.

Das früher von uns durch Pyridon-arsensäureschmelze erhaltene Arsinsäuregemisch gab eine methylierte Arsinsäure von niedrigerem Zersetzungspunkt[1]), in dem offenbar ein Gemisch der isomeren Arsinsäuren vorliegt.

N-Methyl-2-pyridon-3-di-(phenylmercapto)-arsin (V).

1 g N-Methyl-2-pyridon-3-arsinsäure und 4 g Thiophenol wurden unter Kohlendioxyd im Schwefelsäurebad im Verlauf von 2 Stunden langsam auf 130° gebracht. Bei 100° entwich Wasserdampf, und die Arsinsäure ging in Lösung. Die erkaltete zähe Flüssigkeit wurde in warmem Methanol gelöst, die in der Kälte ausgeschiedene Krystallmasse zur Entfernung des Diphenyldisulfids mehrmals mit Äther gewaschen und aus Methanol umkrystallisiert. Man erhielt 1,1 g glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 122°, welche mit der aus dem Schmelz-

[1]) Binz, Räth u. Maier-Bode, A. 478, 37 (1930).

produkt von N-Methyl-2-pyridon mit Arsensäure dargestellten Thiolverbindung[1]) keine Mischschmelzpunkts-Depression ergaben.

0,2819 g Subst.: 7,35 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 0,1647 g Subst.: 0,1927 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{16}ONS_2As$ Ber. N 3,49 As 15,9 Gef. N 3,65 As 16,06.

Trennung der Arsinsäuren im Verschmelzungsprodukt von 2-Pyridon mit Arsensäure.

2-Pyridon wurde, wie früher angegeben[2]) mit Arsensäure verschmolzen und aufgearbeitet.

Die Zerlegung des durch Umkrystallisieren aus Wasser nicht trennbaren Arsinsäuregemisches in die beiden Komponenten gelang auf folgendem Wege:

Zu einer warmen Lösung von 11 g des Arsinsäuregemisches in 50 ccm n-Natronlauge wurden 65 ccm Methanol gegeben. Das in der Kälte ausgefallene Mono-natriumsalz wurde abgesaugt, einmal mit Methanol gewaschen, in 30 ccm warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Es fallen 3 g farblose Nadeln vom Schmelzp. 219—220° aus, die unter dem Mikroskop sich von den Krystallen der *2-Pyridon-3-arsinsäure* nicht unterscheiden.

Aus dem Filtrat vom Natriumsalz wurde das Methanol im Vakuum vertrieben. Beim Ansäuern entstand ein Niederschlag von 6 g mikroskopisch einheitlicher *2-Pyridon-5-arsinsäure* (ohne Schmelzpunkt und von der oben beschriebenen Krystallform). Im Filtrat hiervon befanden sich noch geringe Mengen beider Arsinsäuren.

Die Arsinsäure vom Schmelzp. 219—220° wurde durch Überführung in das Arsinoxyd (Schmelzp. 250°), das Diphenyl-mercapto-arsin (Schmelzp. 132°), das N-Methylderivat (Schmelzp. 255—258°) und dessen Umsetzungsprodukt mit Thiophenol (Schmelzp. 122°) charakterisiert. Die Schmelzpunkte stimmen mit den oben für die entsprechenden Derivate der 2-Pyridon-3-arsinsäure mitgeteilten überein. Bestimmung der Mischschmelzpunkte ergab keine Depression.

Zu einer Verbindung vom Schmelzp. 132° gelangte man auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren der aus dem Arsinsäuregemisch erhaltenen Thioverbindung vom Schmelzp. 124° [3]), wobei jeweils die zuerst ausfallenden Anteile entfernt wurden.

[1]) A. 478, 36 (1930).

[2]) Vgl. die VI. Mitteilung A. 478, 22 (1930). [3]) A. 478, 33 (1930).

Über Derivate des 3-Cyanpyridins;

von *C. Räth* und *F. Schiffmann.*

XIV. Mitteilung[1]) über Derivate des Pyridins

von A. Binz und C. Räth.

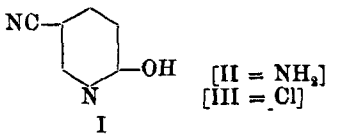
(Aus dem Chemischen Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 13. April 1931.)

In der X. Mitteilung konnte gezeigt werden, daß es gelingt, aus dem 3-Amino-pyridin über den Diazoweg entsprechend der Sandmeyerschen Reaktion das 3-Cyanpyridin zu gewinnen. Es war hiermit ein Weg gegeben, 3- bzw. 5-ständige Nitrile und naturgemäß durch ihre Verseifung die entsprechenden Carbonsäuren bequem zu erhalten.

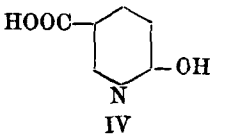
So wurde z. B. aus dem 2-Methyl-5-amino-pyridin[2]) das 2-Methyl-5-cyanpyridin und aus diesem durch Verseifung die 2-Methylpyridin-5-carbonsäure erhalten.

Die Anwesenheit reaktionsfähiger Substituenten in der 2-Stellung ergab den gleichen Verlauf. So wurden aus dem 2-Oxy-, 2-Amino-[3]) und dem 2-Chlor-5-amino-pyridin die entsprechenden Nitrile I—III dargestellt.



I

[II = NH_2]
[III = Cl]



IV

[V = NH_2]
[VI = Cl]

Durch Verseifung wurden die 2-Oxy-, 2-Amino-, 2-Chlorpyridin-5-carbonsäure (IV—VI) gewonnen.

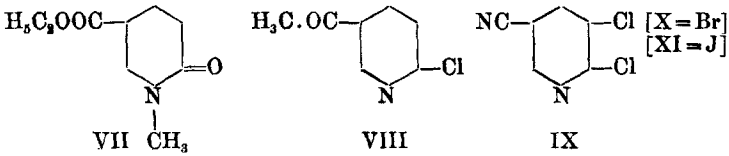
Von der Säure IV wurden der Äthylester und der N-Methyl-2-pyridon-5-carbonsäureäthyl-ester dargestellt.

---

[1]) XIII. Mitteilung A. **487**, 119 (1931).

[2]) Über seine Gewinnung, die neuartig ist, wird nächstens berichtet werden.

[3]) III. Mitteilung A. **467**, 4 (1928).



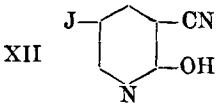
VII VIII IX

Das 2-Chlor-5-cyanpyridin (V) setzt sich ebenfalls, wie es für das 3-Cyanpyridin[1]) gezeigt werden konnte, mit Methylmagnesiumhalogenid unter Bildung des 2-Chlorpyridin-5-methylketons (VIII) um, das durch Hydrazonbildung charakterisiert wurde.

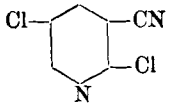
Auch bei Anwesenheit weiterer Halogenatome in der Metastellung zur Aminogruppe wird der normale Verlauf der Reaktion nicht beeinträchtigt. So wurden aus den entsprechenden Aminen die 2-Chlor-3-Chlor-, -3-Brom-, -3-Jod-5-cyanpyridine dargestellt (IX—XI).

Auch hier lassen sich die Nitrile in normaler Weise verseifen. Bei der Anwendung alkalischer Mittel erfolgt dabei gleichzeitig leicht der Austausch des 2-ständigen Halogens gegen die Hydroxylgruppe bzw. gegen andere Substituenten, wie z. B. die Sulfhydrylgruppe[2]). Verbindung IX wurde auch durch vorsichtiges Verseifen in saurem Medium in die 2,3-Dichlorpyridin-5-carbonsäure verwandelt.

Auch die Verlegung der Aminogruppe in die ortho-Stellung zum 2-ständigen Substituenten übte, außer bei o-Diaminen, keinen störenden Einfluß auf den Ersatz der Aminogruppe durch den Cyanrest aus. So wurden das 2-Oxy-3-cyan-5-jodpyridin (XII) und das 2,5-Dichlor-3-cyanpyridin (XIII) dargestellt.



XII



XIII

Der *Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt* danken wir bestens für die freundliche Überlassung des erforderlichen Ausgangsmaterials.

Beschreibung der Versuche.

1. *2-Methyl-5-cyanpyridin.*

4,3 g 2-Methyl-5-aminopyridin werden in einer Mischung von 10 ccm konz. Schwefelsäure und 25 ccm Wasser mit 3,6 g Natriumnitrit

[1]) X. Mitteilung A. 486, 95 (1931). [2]) XII. Mitteilung.

in 10 ccm Wasser diazotiert. Man gießt in eine etwa 90° warme Lösung von 13 g Kupfersulfat und 14 g Kaliumcyanid in 75 ccm Wasser, schlämmt den ausfallenden braunen Niederschlag in verdünnter Natronlauge auf und zieht mit Äther aus. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Verjagen des Äthers wird aus Petroläther umkrystallisiert. Weiße Säulen vom Schmelzp. 84—85°. Ausbeute etwa 40 Proc. der Theorie. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, flüchtig mit Wasserdampf. Siedet unter 750 mm Druck bei 216—217°.

3,101 mg Subst.: 8,055 mg CO_2, 1,471 mg H_2O. — 4,663 mg Subst.: 0,946 ccm N (23°, 762 mm).

$C_7H_6N_2$	Ber.	C 71,15	H 5,02	N 23,73
	Gef.	„ 70,84	„ 5,31	„ 23,54.

Das *Chlorhydrat* ist gut löslich in Wasser und Alkohol. Schmelzp. 210°.

0,1006 g Subst.: 0,0930 g AgCl.

$C_7H_6N_2.HCl$ Ber. Cl 22,95 Gef. Cl 22,90.

2. *2-Methylpyridin-5-carbonsäure.*

2 g 2-Methyl-5-cyanpyridin werden mit einer Mischung von 5 ccm Wasser und 3 ccm konz. Schwefelsäure 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Die Isolierung der Säure erfolgt über ihr Kupfersalz. Aus Aceton umkrystallisiert, Schmelzp. 207—208°.[1]) Ausbeute etwa 50 Proc. d. Th.

4,289 mg Subst.: 0,380 ccm N (24°, 760 mm).

$C_7H_7O_2N$ Ber. N 10,02 Gef. N 10,18.

3. *2-Oxy-5-cyanpyridin* (I).

a) Aus 2-Amino-5-cyanpyridin. In eine Lösung von 6 g 2-Amino-5-cyanpyridin in 45 ccm 20-proc. Schwefelsäure läßt man unter gutem Rühren bei Zimmertemperatur allmählich eine Lösung von 4,3 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser einfließen, erwärmt kurze Zeit auf 80° und krystallisiert das nach dem Abkühlen ausgefallene Produkt aus Wasser um. Schmelzp. 252—253°. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th. Leicht löslich in Alkalien, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, mäßig löslich in Alkohol, Essigester.

4,407 mg Subst.: 9,744 mg CO_2, 1,370 mg H_2O. — 4,591 mg Subst.: 0,934 ccm N (24°, 752 mm).

$C_6H_4ON_2$	Ber.	C 60,0	H 3,3	N 23,3
	Gef.	„ 60,30	„ 3,48	„ 23,14.

b) Aus 2-Oxy-5-aminopyridin. 14,5 g 2-Oxy-5-aminopyridin-chlorhydrat in 60 ccm Wasser und 10 ccm konz. Schwefelsäure werden mit

[1]) A. **272**, 42 (1892).

7,1 g Natriuminitrit in 25 ccm Wasser diazotiert. Man gießt in eine etwa 90° heiße Lösung von 25 g Kupfersulfat, 26,5 g Kaliumcyanid und 5 ccm 40-proc. Natronlauge in 110 ccm Wasser, erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbade, dampft zur Trockne und extrahiert mit heißem Benzol. Nach dem Umkrystallisieren aus Wasser Schmelzp. 252°. Identisch mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

4. *2-Chlor-5-cyanpyridin* (II).

12,8 g 2-Chlor-5-aminopyridin in 50 ccm konz. Schwefelsäure und 150 ccm Wasser werden mit 7,2 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser diazotiert. Man gießt in eine Mischung von 26 g Kupfersulfat und 28 g Kaliumcyanid in 150 ccm Wasser, erhitzt noch längere Zeit auf dem Wasserbade, alkalisiert mit Soda und treibt das Nitril mit Wasserdampf über. Aus Ligroin weiße derbe Krystalldrüsen. Schmelzp. 115°, Ausbeute 40 Proc. d. Th. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol.

0,1501 g Subst.: 26,4 ccm N (24°, 752 mm). — 0,1638 g Subst.: 0,1712 g AgCl.

$C_6H_3N_2Cl$ Ber. N 20,22 Cl 25,61 Gef. N 20,00 Cl 25,85

5. *2-Oxy-pyridin-5-carbonsäure*[1]) (IV).

10 g 2-Chlor-5-cyanpyridin werden mit 100 ccm Salzsäure im Bombenrohr etwa 5 Stunden auf 150° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Oxynicotinsäure zum größten Teil in fast weißen Krystallen ab. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure Schmelzp. 303°. Identisch mit der von Koenigs[2]) erhaltenen Säure. Ausbeute annähernd quantitativ.

Die Verseifung kann auch mit 20-proc. Alkali durchgeführt werden. Beim Ansäuern fällt die Säure sofort aus. Aus 50-proc. Essigsäure Schmelzp. 303°.

6. *2-Aminopyridin-5-carbonsäure* (V).

7 g 2-Amino-5-cyanpyridin werden im Einschlußrohr mit der 3fachen Menge konz. Salzsäure etwa 4 Stunden auf 150—170° erhitzt. Nach dem Herausspülen mit Wasser wird der größte Teil der Salzsäure durch Eindampfen verjagt, der Rückstand mit Sodalösung aufgenommen, mit Tierkohle aufgekocht und die Carbonsäure durch Ansäuern mit Essig-

[1]) D. R. P. 477 303. [2]) B. 17, 589 (1884).

säure gefällt. Sie zersetzt sich bei 310—312° unter vorhergehender Verfärbung. Ausbeute etwa 80 Proc. d. Th.

4,215 mg Subst.: 8,073 mg CO_2, 2,153 mg H_2O. — 3,614 mg Subst.: 0,637 ccm N (21°, 755 mm).

$C_6H_6O_2N_2$	Ber.	C 52,2	H 4,3	N 20,3
	Gef.	„ 52,23	„ 4,7	„ 20,27.

7. *2-Chlorpyridin-5-carbonsäure* (VI).

24 g 2-Chlor-5-cyanpyridin werden mit 100 ccm konz. Salzsäure und 170 ccm Äther nach Fittig[1]) 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Abdunsten des Äthers wird unter Kühlung mit verd. Natronlauge versetzt und filtriert. Beim Ansäuern des Filtrats fällt die 2-Chlorpyridin-5-carbonsäure rein aus. Schmelzp. 199°, Ausbeute 80 Proc. d. Th. Identisch mit der von Pechmann[2]) aus 2-Oxy-pyridin-5-carbonsäure dargestellten Verbindung.

7. *2-Chlorpyridin-5-carbonsäureamid.*

Der bei VII nach dem Alkalisieren des Reaktionsgemisches nicht in Lösung gehende Teil (etwa 2 g) stellt einen weißen krystallinen Körper vom Schmelzp. 205° dar. Löslich in Äther.

0,1831 g Subst.: 0,3090 g CO_2, 0,0473 g H_2O. — 4,140 mg Subst.: 0,628 ccm N (19°, 771 mm). — 0,1057 g Subst.: 0,0982 g AgCl.

$C_6H_5ON_2Cl$	Ber.	C 46,15	H 3,21	N 17,94	Cl 22,76
	Gef.	„ 46,43	„ 2,92	„ 17,64	„ 22,98.

8. *2-Oxy-pyridin-5-carbonsäureäthylester.*

In einer Aufschlämmung von 30 g 2-Oxy-pyridin-5-carbonsäure in 200 ccm absolutem Alkohol wird auf dem Wasserbade einige Stunden ein kräftiger Strom gasförmiger Salzsäure geleitet, wobei die Hauptmenge der Säure in Lösung geht. Nach dem Verjagen des Alkohols wird mit verdünnter Soda geschüttelt und der zurückbleibende Ester aus Aceton umkrystallisiert. Schmelzp. 150°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, mäßig in Äther, Aceton, unlöslich in Wasser. Ausbeute: etwa 65 Proc. der Theorie.

Aus der oben erwähnten sodaalkalischen Lösung wird die unveränderte Säure durch Ansäuern quantitativ wiedergewonnen.

0,2093 g Subst.: 14,3 ccm N (22°, 768 mm).

$C_8H_9O_3N$ Ber. N 8,38 Gef. N 8,56

---

[1]) A. **299**, 25 (1898).

[2]) B. **17**, 2392 (1884).

9. *N-Methyl-2-oxopyridin-5-carbonsäure-äthylester* (VII).

Man gibt zu einer absolut alkoholischen Lösung von 8 g 2-Oxy-pyridin-6-carbonsäure-äthylester und 3 g Ätzkali auf dem Wasserbade allmählich 9 g Jodmethyl und hält noch 2 Stunden im Sieden. Der Alkohol wird im Vakuum verjagt und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die ätherischen Auszüge werden vereint und im Vakuum fraktioniert. Der Ester siedet unter 15 mm Druck bei 190—200° und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Krystallen. Aus Ligroin feine Nadeln vom Schmelzp. 74°. Ausbeute etwa 70 Proc. d. Th. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

3,156 mg Subst.: 6,895 mg CO_2, 1,742 mg H_2O. — 4,871 mg Subst.: 0,341 ccm N (24°, 757 mm).

$C_9H_{11}O_3N$	Ber.	C 59,66	H 6,07	N 7,73
	Gef.	„ 59,58	„ 6,17	„ 8,01.

10. *2-Chlor-pyridin-5-methylketon* (XII).

Zu einer aus 1 g Magnesium, 6 g Jodmethyl und 20 ccm Äther bereiteten Grignardlösung gibt man unter guter Kühlung tropfenweise 5 g 2-Chlor-5-cyanpyridin in 200 ccm Äther, erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbad, zerlegt mit Eis, gibt 15 ccm 25-proc. Salzsäure zu und erwärmt nochmals. Nach dem Alkalisieren wird mit Wasserdampf abgeblasen. Die Ätherauszüge des Überlaufes ergeben nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren des Lösungsmittels einen krystallinen Rückstand. Aus Wasser seidenglänzende Blättchen vom Schmelzp. 104°. Ausbeute 30 Proc. der Theorie. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4,146 mg Subst.: 8,196 mg CO_2, 1,476 mg H_2O. — 4,304 mg Subst.: 0,338 ccm N (21°, 756 mm). — 0,1241 g Subst.: 0,1151 g AgCl.

C_7H_6ONCl	Ber.	C 54,02	H 3,86	N 9,00	Cl 22,83
	Gef.	„ 53,91	„ 3,98	„ 9,07	„ 22,94.

Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnte durch Ausäthern eine Substanz isoliert werden, die sich als das 2-Chlorpyridin-5-carbonsäureamid erwies.

Das *Phenylhydrazon des Ketons* erhält man in nahezu theoretischer Ausbeute beim Zusammengeben der warmen essigsauren Lösung beider Komponenten. Aus Alkohol schwachgelbliche Nadeln vom Schmelzp. 164°.

4,128 mg Subst.: 9,663 mg CO_2, 1,838 mg H_2O. — 4,462 mg Subst.: 0,643 ccm N (18°, 759 mm). — 0,1638 g Subst.: 0,0950 g AgCl.

$C_{13}H_{12}N_3Cl$	Ber.	C 63,54	H 4,84	N 17,11	Cl 14,46
	Gef.	„ 63,84	„ 4,98	„ 16,88	„ 14,35.

11. *2,3-Dichlor-5-cyanpyridin* (IX).

8,2 g 2,3-Dichlor-5-aminopyridin in 12 g konz. Schwefelsäure und 48 ccm Wasser werden mit 4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Man gießt in kleinen Portionen zu einem Gemisch von 13 g Kupfersulfat und 14 g Kaliumcyanid in 75 ccm Wasser, erhitzt einige Minuten auf dem Wasserbade, neutralisiert mit Soda und treibt mit Wasserdampf über. Farblose Substanz. Aus Ligroin Schmelzp. 150°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 30 Proc. d. Th.

0,2608 g Subst.: (Kjeldahl) verloren 29,8 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 3,567 mg Subst.: 5,393 mg CO_2, 0,318 mg H_2O.

$C_6H_2N_2Cl_2$	Ber.	N 16,19	C 41,63	H 1,16
	Gef.	„ 16,01	„ 41,23	„ 0,99.

12. *2-Chlor-3-brom-5-cyanpyridin* (X).

10,4 g 2-Chlor-3-brom-5-aminopyridin werden in 12 g konz. Schwefelsäure und 48 ccm Wasser mit 4 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser diazotiert. Man gießt in eine heiße Lösung von 13 g Kupfersulfat und 14 g Kaliumcyanid in 75 ccm Wasser und arbeitet wie bei 11. auf. Aus Ligroin weiße Nadeln vom Schmelzp. 160°. Löslichkeit wie 11. Ausbeute etwa 30 Proc. d. Th.

0,2506 g Subst.: (Kjeldahl) verloren 23,1 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 3,255 mg Subst.: 3,976 mg CO_2, 0,310 mg H_2O.

$C_6H_2N_2ClBr$	Ber.	N 12,89	C 33,12	H 0,93
	Gef.	„ 12,92	„ 33,31	„ 1,07.

13. *2-Chlor-3-jod-5-cyanpyridin* (XI).

13 g 2-Chlor-3-jod-5-aminopyridin werden wie bei 11. und 12. verarbeitet. Weiße Substanz vom Schmelzp. 148°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute etwa 25 Proc. d. Th.

0,351 g Subst.: (Kjeldahl) verloren 26 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 3,978 mg Subst.: 3,947 mg CO_2; 0,363 mg H_2O.

$C_6H_2N_2ClJ$	Ber.	N 10,60	C 27,23	H 0,76
	Gef.	„ 10,37	„ 27,06	„ 1,02.

14. *2,3-Dichlorpyridin-5-carbonsäure.*

3,5 g 2,3-Dichlor-5-cyanpyridin werden mit 10 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Äther 16 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abdunsten des Äthers wird in Natronlauge gelöst, filtriert, angesäuert und die Fällung aus Wasser umkrystallisiert. Weiße seidige Nadeln vom

Schmelzp. 168°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Ausbeute 45 Proc. d. Th.

5,691 mg Subst.: 0,374 ccm N (22°, 751 mm). — 3,718 mg Subst.: 5,118 mg CO_2, 0,551 mg H_2O.

$C_6H_3O_2NCl_2$	Ber.	N 7,29	C 37,51	H 1,58
	Gef.	„ 7,51	„ 37,54	„ 1,66.

15. *2-Oxy-3-cyan-5-jodpyridin* (XII).

Zu einer Lösung von 6,8 g 2-Oxy-3-amino-5-jodpyridin-chlorhydrat und 2,2 g Ätznatron in 20 ccm Wasser werden 1,8 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser gegeben. Die gutgekühlte Lösung wird in eine auf — 10° gebrachte Mischung von 4,2 ccm konz. Schwefelsäure, 25 ccm Wasser und 35 ccm Eis unter ständigem Rühren langsam eingetragen, dann in eine auf etwa 90° erhitzte Lösung von 6,5 g Kupfersulfat, 7 g Kaliumcyanid und 0,6 ccm 40-proc. Natronlauge in 30 ccm Wasser gegossen und noch 10 Minuten erwärmt. Man säuert unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure an. Der getrocknete Niederschlag wird heiß mit Benzol extrahiert und aus der kalten Lösung das Nitril mit Ligroin gefällt. Ausbeute 17 Proc. d. Th.

4,792 mg Subst.: 0,472 ccm N (23°, 755 mm).

$C_6H_3ON_2J$	Ber.	N 11,39	Gef.	N 11,28.

16. *2,5-Dichlor-3-cyan-pyridin* (XIII).

8 g 2,5-Dichlor-3-amino-pyridin in 4 ccm konz. Schwefelsäure und 25 ccm Wasser werden mit 3,9 g Natriumnitrit in 15 ccm Wasser diazotiert und in eine etwa 90° heiße Lösung von 13 g Kupfersulfat und 14 g Kaliumcyanid in 50 ccm Wasser gegeben. Man erwärmt noch einige Zeit, alkalisiert und treibt mit Wasserdampf über. Weiße Substanz vom Schmelzp. 118 bis 119°. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

5,101 mg Subst.: 0,687 ccm N (18°, 767 mm).

$C_6H_2N_2Cl_2$	Ber.	N 16,18	Gef.	N 15,94.

Über Reindarstellung und Reaktionen einiger krystallisierter Enolate;

von *W. Schlenk*, *Heinz Hillemann* und *Ilse Rodloff*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. April 1931.)

Die umfassenden Untersuchungen über die Reaktionen der Enolate, wie wir sie insbesondere Scheibler verdanken, sind zum überwiegenden Teil an den Produkten ausgeführt worden, die durch Einwirkung von metallischem Natrium (oder auch von Natriumamid oder Natriumäthylat) auf Lösungen von Carbonsäureestern entstehen. Ohne Zweifel enthalten solche Reaktionslösungen keine reinen Enolate, wie sich schon aus der Tatsache[1]) ergibt, daß in keinem Fall auch nur annähernd die theoretische Wasserstoffmenge wirklich entbunden wird. Weiter ist das aus Essigester und Natrium entstehende „Enolat" in seinen Reaktionen keineswegs identisch mit dem Produkt, das nach der von Schlenk[2]) angegebenen Methode durch Umsetzung von Triphenylmethylnatrium mit Essigester neben Triphenylmethan entsteht[3]):

$$(C_6H_5)_3CNa + CH_3.COOC_2H_5 \longrightarrow (C_6H_5)_3CH + CH_2{=}C\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\end{matrix}$$

Es schien uns daher von Interesse, eine Beobachtung weiter zu verfolgen, die wir eben bei der Anwendung dieser Methode auf den *Diphenylessigsäuremethylester* gemacht haben: Setzt man zu einer Lösung von Triphenylmethylnatrium den genannten Ester, so tritt momentane Entfärbung der Lösung ein. Nach wenigen Sekunden scheidet sich ein farbloser, prächtig krystallisierter Körper ab, der das Enolat des angewendeten Esters mit einem halben Mol. Krystalläther dar-

[1]) Scheibler, Ziegner u. Peffer, B. 55, 3921 u. zw. 3923 (1922).

[2]) Schlenk u. Marcus, B. 47, 1664 (1914); Schlenk u. Ochs, B. 49, 608 (1916).

[3]) Scheibler u. Schmidt, B. 58, 1189 u. zw. 1191 (1925).

stellt. Die gleiche Beobachtung im Fall des *Diphenylacetaldehyds*, dessen Enolat in Form eines wohlkrystallisierten Monoätherats anfällt, ist vielleicht noch bemerkenswerter, weil die Aldehyd-enolate, von denen hier ein Vertreter vorliegt, bisher aus begreiflichen Gründen wenig studiert worden sind. Die Enolatnatur unserer Verbindungen geht wohl eindeutig aus ihrer Farblosigkeit hervor, da ein direktes Substitutionsprodukt etwa des Diphenylacetaldehyds, $(C_6H_5)_2CNa.CHO$, unbedingt farbig sein müßte. Die Reaktionen mit Säurechloriden und Alkylhalogeniden, mit Jod und andern Reagentien verlaufen in der für Enolate bekannten Weise und führen zu C-Substitutionsprodukten. Überraschend war, daß das Enolat des Diphenylacetaldehyds nicht mit Benzaldehyd und Oxalsäurediäthylester zur Umsetzung zu bringen war (wohl aber mit Benzoesäurephenylester), was den Eindruck erweckt, daß die Kondensation von aliphatischen Estern mit aromatischen Aldehyden auch einen anderen Weg nehmen kann, als der von Scheibler[1]) vertretenen Auffassung entspricht.

Es gelingt auf dem Wege der erwähnten Umsetzungen, Acylgruppen und Alkylgruppen in die Molekeln des Diphenylessigesters und des Diphenylacetaldehyds einzuführen, z. B. gemäß dem Schema:

$$(C_6H_5)_2.C{=}C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ ONa\end{matrix} + R.COCl \longrightarrow (C_6H_5)_2C(CO.R)-CHO + NaCl$$

Die Einwirkungsprodukte von Benzoylchlorid[2]), Acetylchlorid, Chlorkohlensäureester, Phosgen[3]), Benzylchlorid, Diphenylbrommethan und Triphenyl-chlormethan sind im Versuchsteil beschrieben. Auch das aus 9-Fluoren-carbonsäure-methylester dargestellte Enolat ist solchen Umsetzungen zugänglich.

Außer diesen Reaktionen sind noch einige andere aus-

---

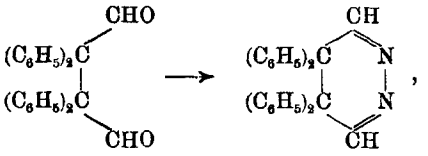
[1]) Scheibler u. Friese, A. **445**, 141 (1925).

[2]) Benzoesäurephenylester reagierte mit dem Enolat des Diphenylacetaldehyds wie Benzoylchlorid.

[3]) Mit Phosgen konnte nur aus dem Enolat des Diphenylacetaldehyds eine krystallisierte Substanz erhalten werden.

geführt worden, die hier etwas ausführlicher diskutiert werden sollen.

1. Die Einwirkung von Jod auf Diphenylacetaldehyd-enolat liefert nicht *direkt* den Tetraphenyl-bernsteinsäure-dialdehyd, dessen Konstitution wir durch die Darstellung des cyclischen Azins mit Hydrazinhydrat sicherstellten:



sondern primär eine Verbindung, die spontan Jod abspaltete und dabei in den genannten Aldehyd überging, also wohl Diphenyl-jod-acetaldehyd, $(C_6H_5)_2CJ.CHO$, war. Es ist auch schon von anderen Autoren gelegentlich beobachtet worden, daß die Umsetzung von Enolaten mit Jod primär jodhaltige Produkte liefert, die erst sekundär zu den gesuchten „dimolekularen" Substanzen führen.[1])

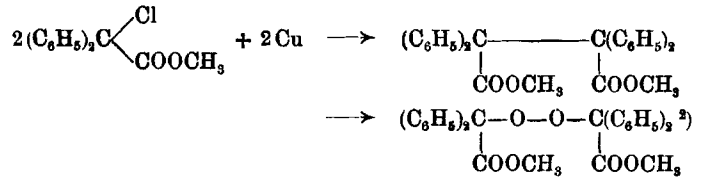
Die spontane Zersetzung des Diphenyljodacetaldehyds[2]) erinnert an den Zerfall des Triphenyljodmethans, $(C_6H_5)_3CJ$. Diese Parallele ist nicht nur eine formale; denn der Tetraphenyl-bernsteinsäure-dialdehyd dissoziiert in hochsiedenden Solventien genau wie Hexaphenyläthan in freie Radikale: es entsteht eine rotgelbe, luftempfindliche Lösung.

Der Tetraphenyl-bernsteinsäure-dimethylester, den wir als Produkt der Umsetzung von Diphenylessigsäuremethyl-ester-enolat mit Jod erwarteten, neigt offenbar noch mehr zu solcher Radikaldissoziation. Nur so ist es erklärlich, daß wir statt seiner eine um 2 O-Atome reichere Verbindung erhielten, die als Analogon des Triphenylmethyl-peroxyds an der Fähigkeit erkannt wurde, aus angesäuerten Kaliumjodidlösungen Jod in Freiheit zu setzen. Derselbe Peroxydester

[1]) Vgl. Wren u. Still, Soc. **107**, 444 u. zw. 446 (1915). Vgl. auch das verschiedene Verhalten von Na- und Cu-Acetessigester gegen Jod.

[2]) Vgl. noch den Zerfall von 9-jodierten Fluorenen in siedendem Aceton [Wanscheidt, B. **59**, 2095 (1926)] und den von Hannerz, B. **59**, 1367 (1926), beobachteten Zerfall der α-Jodpropionsäure im Licht.

entsteht übrigens auch, wenn man Diphenylchloressigsäuremethylester[1]) in benzolischer Lösung mit Kupferbronze kocht und die filtrierte Lösung an der Luft eindunstet:



2. Die von uns konstatierte Bildung des meso-Diphenylbernsteinsäure-diäthyl-esters beim Versuch, Phenylbromessigester mit Diphenylessig-säuremethylester-enolat umzusetzen, wird verständlich, wenn man annimmt, daß Phenylbromessigester einfach sein Brom abgibt — dessen Umsetzungsprodukt mit dem Enolat wir allerdings nicht haben fassen können —, und daß durch symmetrische Dimerisation sich die hinterbleibenden Reste stabilisieren.

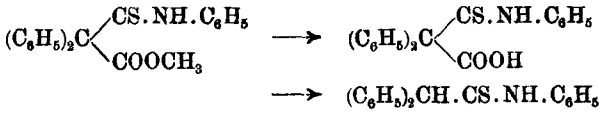
3. Die Formulierung des Umsetzungsproduktes aus Diphenylessigsäuremethylester-enolat und Phenylsenföl als Diphenyl-molar-methylester-säure-thioanilid entspricht schon

---

[1]) Bickel, B. **22**, 1538 (1889), will aus Diphenylchloressigsäureäthylester und Silberpulver bei 120—130° im Rohr Tetraphenylbernsteinsäure-diäthylester vom Schmelzp. 87° erhalten haben. Diese Angabe ist nicht reproduzierbar. Wir erhielten stets ölige Produkte, die überdies starke Peroxydreaktion geben.

[2]) Es entspricht dieser Zerfall der Radikaldissoziation von Tetraarylbernsteinsäuredinitrilen und verwandten Verbindungen, die — unbewußt übrigens schon von Auwers u. Meyer, B. **22**, 1227 (1889), beobachtet — in letzter Zeit viel bearbeitet worden ist. Vgl. Löwenbein u. Simonis, B. **57**, 2040 (1924); Löwenbein u. Gagarin, B. **58**, 601, 2643 (1925); Löwenbein u. Schmidt, B. **60**, 1851 (1927), ferner Blicke, Am. Soc. **47**, 1477 (1925), und Conant u. Garvey, Am. Soc. **49**, 2080 (1927). — Offenbar besitzen die ungesättigten Reste CHO, $COOCH_3$, CN und ähnliche eine Valenzbeanspruchung, die etwa der der Aryle gleichkommt. Sie stellen sich damit in eine Reihe mit den Vinylresten, deren Valenzbeanspruchung wir aus den Arbeiten von K. Ziegler kennen. Die Ähnlichkeit zwischen Phenyl und Carboxyl ergibt sich auch aus der Tatsache, daß Carboxyle, als Liganden eines Äthylensystems angehäuft, dieses zur Halogenaddition unfähig machen. Vgl. S. Reich, J. pr. [2], **90**, 177 (1914).

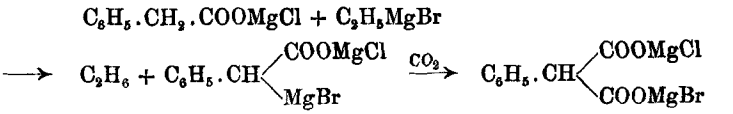
bekannten Tatsachen.[1]) Wir haben sie überdies bewiesen durch Behandeln unserer Verbindung mit methylalkoholischer Kalilauge, durch die sie in das von Schlenk und Bergmann[2]) dargestellte Diphenylessigsäure-thioanilid übergeführt wird:



In entsprechender Weise formulieren wir auch das Produkt aus Diphenylacetaldehyd-enolat und Phenylisocyanat als Formyl-diphenyl-acetanilid.

4. Wie Phenylsenföl und Phenylisocyanat sind auch Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff Verbindungen mit Zwillingsdoppelbindung. Es erschien daher die Möglichkeit gegeben, daß sie den erstgenannten Substanzen analog reagieren. Der Versuch hat das bestätigt. Die mit Kohlendioxyd aus Diphenylessigsäuremethylester-enolat erhaltene Substanz erweist ihre Struktur als Diphenyl-malonsäure-monomethylester durch den allmählich verlaufenden Zerfall in Kohlendioxyd und Diphenylessigsäuremethylester.

Bisher war über die Reaktionsfähigkeit von Enolaten gegenüber Kohlendioxyd unseres Wissens nichts bekannt. Sie wurde zum ersten Male in unserem Laboratorium von O. Blum-Bergmann[3]) beobachtet. In allerjüngster Zeit haben Ivanoff und Spassoff[4]) festgestellt, daß Äthylmagnesiumbromid auf das Chlormagnesylsalz der Phenylessigsäure unter Freiwerden von Äthan einwirkt und dabei ein Produkt liefert, das mit Kohlendioxyd phenylmalonsaures Salz gibt. Sie formulieren die Reaktion wie folgt:



Die Formulierung des Zwischenproduktes als C–Mg-Verbindung

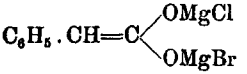
---

[1]) Vgl. Michael, J. pr. [2] **35**, 430 (1887); Ruhemann, Soc. **93**, 621 (1908). Worrall, Am. Soc. **40**, 415 (1918). Ruhemann hat übrigens bewiesen, daß das Natriumatom des Enolats bei der Umsetzung mit Senfölen primär an das Schwefelatom tritt, während nach der Hydrolyse der Wasserstoff sich am Stickstoff haftend vorfindet.

[2]) A. **464**, 19 (1928). [3]) A. **484**, 26 u. zw. 32 (1930).

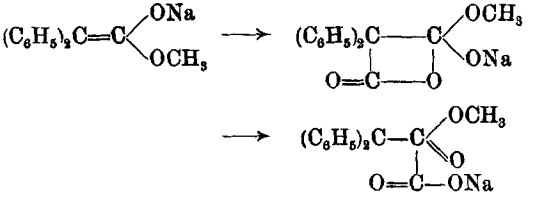
[4]) Bl. [4] **49**, 19 (1931).

scheint uns abwegig. Es erscheint uns plausibler, daß die Enolform des phenylessigsauren Salzes mit Äthylmagnesiumbromid reagiert und ein Brommagnesylderivat

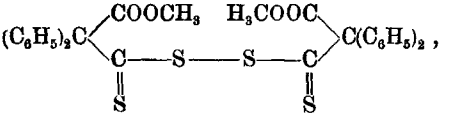


liefert.

Will man einen Mechanismus für die Reaktion von Kohlendioxyd mit Enolaten angeben, so scheint uns der folgende am nächstliegenden.



Durchaus analog zu formulieren wäre die Umsetzung des Diphenylessigsäuremethylester-enolats mit Schwefelkohlenstoff. Die entstehende Carbomethoxy-diphenyl-dithio-essigsäure haben wir nicht rein isolieren, sondern nur in Form ihres Silbersalzes zur Analyse bringen können. Sie ist nämlich autoxydabel und verwandelt sich (ebenso wie ihr Natriumsalz durch Einwirkung von Jod) in ein Disulfid der Formel



eine wohlkrystallisierte Substanz. Ebenso lieferte ihr Natriumsalz mit Benzoylchlorid ein gemischtes Säureanhydrid zwischen der Dithiosäure und Benzoesäure. Diese Verbindung besitzt überraschenderweise blaue Farbe.

5. Die Konstitution des aus Diphenylacetaldehyd-enolat und Benzylchlorid erhaltenen Diphenyl-benzyl-acetaldehyds ergibt sich außer aus seiner Synthese auch aus der Feststellung, daß er mit Phenylmagnesiumbromid 1,2,2,3-Tetraphenyl-propan-1-ol liefert, das Schlenk und Bergmann[1]) früher schon auf anderem Wege erhalten haben:

[1]) A. **463**, 261 (1928).

$$(C_6H_5)_2C\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CHO\end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_2C\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CHOH.C_6H_5\end{matrix}$$

Der Aldehyd ist übrigens bereits von Lévy und Lagrave dargestellt worden.[1])

Bei der Einwirkung von Diphenylacetaldehyd auf Triphenylmethylnatrium findet neben der Enolatbildung noch eine zweite Reaktion statt. Es bildet sich — in normaler Reaktion — ein sekundärer Alkohol, der Pentaphenylisopropylalkohol:

$$(C_6H_5)_3CNa + OHC.CH(C_6H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_5)_3C{-}CH(OH){-}CH(C_6H_5)_2$$

In derselben Weise liefert Diphenylmethylnatrium mit Diphenylessigsäuremethylester ausschließlich Tetraphenylaceton:

$$(C_6H_5)_2CHNa + H_3COOC.CH(C_6H_5) \longrightarrow (C_6H_5)_2CH.CO.CH(C_6H_5)_2$$

Diese Reaktion steht im Einklang mit der wiederholt gemachten Feststellung[2]), daß Diphenymethylnatrium auf enolisierbare Substanzen viel weniger enolisierend wirkt als Triphenylmethylnatrium.

Wir haben, wie wir noch kurz bemerken wollen, versucht, vom Pentaphenylisopropylalkohol zum Pentaphenylpropylen[3]) $(C_6H_5)_3C{-}CH = C(C_6H_5)_2$ zu gelangen, einer Substanz, die zweifellos in verschiedener Hinsicht von Interesse wäre. Wir haben unser Ziel nicht erreicht: Mit Essigsäureanhydrid entstand ein wohlkrystallisiertes Acetylderivat, ebenso wie der ähnlich gebaute Benzpinakolinalkohol $(C_6H_5)_3C.CHOH.C_6H_5$ ein solches gibt. Mit anderen wasserabspaltenden Reagentien wurden nur undefinierte Schmieren erhalten.

Als wir auf Triphenylpropionsäuremethyl- oder äthylester Phenylmagnesiumbromid einwirken ließen, erhielten wir nicht nach der normalen Reaktion:

$$(C_6H_5)_3C.CH_2.COOR \longrightarrow (C_6H_5)_3C.CH_2.C(OH)(C_6H_5)_2$$

1,1,1,3,3-Pentaphenyl-propanol-(3), das wir hätten zum Pentaphenyl-propylen dehydratisieren können, sondern zwei Ester, $C_{28}H_{24}O_2$ bzw. $C_{29}H_{26}O_2$. Wir sind mit der Untersuchung dieses sonderbaren Falles noch beschäftigt, möchten aber darauf hinweisen, daß die Formeln den Estern einer α,β,β,β-Tetraphenylpropionsäure, $(C_6H_5)_3C.CH(C_6H_5).COOR$ entsprächen.

[1]) Bl. [4] 41, 833 (1927); vgl. Lagrave, A. ch. [10] 8, 363 (1927).

[2]) Schlenk u. Bergmann, A, **479**, 58 u. zw. 73 (1930).

[3]) Der Kohlenwasserstoff ist in der Literatur bereits einmal erwähnt [Ziegler, A. **434**, 50 (1924)], aber bisher nie isoliert worden.

Versuche.

1. Die Darstellung der Enolate

erfolgte in der schon skizzierten Weise, indem eine konzentrierte (aus 9 g Triphenylchlormethan und 300 g 1-proc. Natriumamalgam in etwa 200 ccm Äther dargestellte und filtrierte) Lösung von Triphenylmethylnatrium mit 7 g Diphenylessigsäuremethylester[1]) oder 7 g Fluorencarbonsäuremethylester[2]) oder 6 g Diphenylacetaldehyd[3]) umgesetzt wurden. Es trat sofortige Entfärbung und Ausscheidung eines farblosen, mitunter auch von Spuren okkludierten Triphenylmethylnatriums schwach rötlich angefärbten Niederschlages ein, der unter Kühlung mit Eis–Kochsalzmischung absitzen gelassen, von der überstehenden ätherischen Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt und mehrmals in derselben Weise gewaschen wurde. Dann wurde das Produkt in frischem Äther — oder einem anderen indifferenten Medium — suspendiert und mit der zweiten Komponente umgesetzt.

Zur Analyse wurden die Substanzen in bekannter Weise unter Stickstoff isoliert und im Stickstoffstrom getrocknet.

1. Enolat des Diphenylessigsäure-methylesters: 0,6812 g Subst. verbrauchten nach dem Zersetzen mit Alkohol und Filtrieren 26,33 ccm 0,1 n-HCl.

$C_{14}H_{13}O_2Na + {}^1/_2C_4H_{10}O$ Ber. Na 8,4 Gef. Na 8,9

2. Enolat des Diphenylacetaldehyds: 0,3001, 0,2525 g Subst.: 0,0715, 0,0610 g Na_2SO_4.

$C_{14}H_{11}ONa + C_4H_{10}O$ Ber. Na 7,8 Gef. Na 7,7, 7,8.

Der gebundene Äther wurde in einem eigens konstruierten elektrischen Öfchen durch Erhitzen auf 50—60° im Stickstoffstrom ausgetrieben. Jedoch wurden die letzten Anteile nur sehr schwer abgegeben:

---

[1]) Dargestellt durch Verestern der nach Klingemann [A. **275**, 84 (1893)] gewonnenen Säure mit CH_3OH und HCl; vgl. Rattner, B. **21**, 1317 (1888), und Heyl u. V. Meyer, B. **28**, 2782 (1895).

[2]) Vgl. Schlenk u. Bergmann, A **463**, 193 (1928).

[3]) Dargestellt nach Daniloff, B. **59**, 1039 (1926). Die Reinigung erfolgte über die Bisulfitverbindung, die mit heißem Natriumcarbonat zersetzt wurde. Siedep.$_{13}$ 188°. Zur Identifizierung eignet sich das Phenylhydrazon, das, in der üblichen Weise dargestellt, aus Benzin in glänzenden, bei erhöhter Temperatur etwas zersetzlichen Blättern krystallisiert. Schmelzp. 100°.

es trat offenbar allmählich Zersetzung ein. Darauf ist der zu niedrige Analysenwert zurückzuführen.

1,3641 g Subst. verloren 0,3082 g an Gewicht.

$C_{14}H_{11}ONa + C_4H_{10}O$ Ber. $C_4H_{10}O$ 25,3 Gef. $C_4H_{10}O$ 22,6.

2. Umsetzungen mit dem Enolat des Diphenylacetaldehyds.

a) *Benzoylchlorid.* Das aus 6 g Diphenylacetaldehyd hergestellte Enolat wurde mit 2,2 g Benzoylchlorid in der Stickstoffröhre geschüttelt. Dann wurde Wasser zugegeben, die ätherische Schicht zur Entfernung überschüssigen Benzoylchlorids mit verdünnter Natronlauge einige Zeit geschüttelt und nach dem Trocknen eingedampft. Aus Methylalkohol gut ausgebildete Stäbchen vom Schmelzp. 98—99°: Benzoyldiphenylacetaldehyd.

0,1205 g Subst.: 0,3681 g CO_2 und 0,0582 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_2$ Ber. C 84,0 H 5,3 Gef. C 83,3 H 5,4.

Die Substanz (1 g) setzte sich bei 12stündigem Erhitzen mit 0,3 ccm Hydrazinhydrat und 1 ccm Methylalkohol auf 130—140° zwar um, aber das Reaktionsprodukt (3,4,4-Triphenyl-iso-pyrazol) bildete eine äußerst zersetzliche Substanz, die auch nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Propylalkohol schon bei 157° sinterte, aber erst bei 168—170° (Zers.) schmolz. Die Analyse lieferte demzufolge zu wenig Stickstoff (8,2 statt 9,5 Proc.).

b) *Benzoesäurephenylester.* Die in derselben Weise ausgeführte Umsetzung mit Benzoesäurephenylester lieferte als alkalilösliches Produkt Phenol, als neutrales den Benzoyl-diphenylacetaldehyd, der durch Mischprobe identifiziert wurde.

c) *Acetylchlorid.* Das Enolat aus 6 g Aldehyd wurde mit 2,4 g Acetylchlorid 2 Tage geschüttelt. Nach dem Durchschütteln mit Wasser und Lauge, Trocknen und Eindampfen wurde das hinterbleibende Öl im Vakuum destilliert: Siedepunkt$_{11}$ 175—177°. Nach längerem Stehen krystallisierte es. Aus wenig Petroläther Schmelzp. 59°: Acetyl-diphenylacetaldehyd.

0,0755, 0,1380 g Subst.: 0,2220, 0,4068 g CO_2, 0,0383, 0,0703 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_2$	Ber.	C 80,7	H 5,7
	Gef.	„ 80,2, 80,4	„ 5,7, 5,7.

d) *Chlorkohlensäureäthylester.* Mit Chlorkohlensäureäthylester reagierte das Enolat sehr lebhaft. Die Aufarbeitung erfolgte deshalb schon nach 1stündigem Stehen. Das Reaktionsprodukt bildete ein zähes Öl, das sehr bald krystallisierte. Aus Methylalkohol flache Täfelchen vom Schmelzp. 65—66°: Diphenyl-malonaldehydsäure-äthylester.

0,1193 g Subst.: 0,3320 g CO_2, 0,0627 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,1 H 6,0 Gef. C 75,9 H 5,9.

e) *Phosgen.* Aus 4,5 g Diphenylacetaldehyd wurde das Enolat gewonnen und mit einer 20-proc. Lösung von Phosgen in Toluol im Überschuß versetzt. Als Rückstand des im Vakuum abgedampften Toluols hinterblieb ein farbloses Öl, das, mit Aceton angerieben, nach längerem Stehen in der Kälte 0,9 g weißer Krystalle abschied. Der erhaltene Körper, welcher in Methylalkohol und Ligroin schwer löslich ist, wurde aus Benzin (Siedep. 90—100°) umkrystallisiert. Schmelzp. 118 bis 119°. Weiße, gut ausgebildete Krystallbüschel des *2,2,4,4-Tetraphenyl-pentan-3-on-1,5-dial.*

4,980 mg Subst.: 15,180 mg CO_2, 2,23 mg H_2O.

$C_{29}H_{22}O_3$. Ber. C 83,2 H 5,3 Gef. C 83,1 H 5,0.

f) *Benzylchlorid.* Das Enolat aus 6 g Aldehyd wurde mit 2 g Benzylchlorid in Toluol 4 Stunden gekocht, wobei nach anfänglicher Rotfärbung sich Natriumchlorid ausschied. Die Masse wurde mit Wasserdampf destilliert und das hinterbleibende Öl nach der üblichen Isolierung durch Vakuumdestillation gereinigt. Beim Stehen trat Krystallisation ein. Aus Petroläther Schmelzp. 85—87° (nach mehrmaligem Umkrystallisieren).

0,0996 g Subst.: 0,3201 g CO_2, 0,0565 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O$ Ber. C 88,1 H 6,3 Gef. C 87,7 H 6,3.

Konstitutionsbeweis: 3 g wurden mit 0,67 g Magnesium und 4,4 g Brombenzol grignardiert. Zersetzung mit Eis und Salmiak lieferte ein Öl, das mit Methylalkohol fest wurde. Aus Benzin Würfel vom Schmelzp. 140—142°, die durch Mischprobe als *1,2,2,3-Tetraphenyl-propan-1-ol* erwiesen wurden. Ausbeute: 3,05 g.

g) *Diphenylbrommethan.* Das Natriumenolat aus 4,5 g Diphenylacetaldehyd wurde in benzolischer Lösung mit

5,5 g Diphenylbrommethan 4 Stunden unter Stickstoff gekocht. Das Benzol färbte sich bald hellrot, und ein weißer, in Wasser löslicher Niederschlag setzte sich ab. Als Ätherrückstand hinterblieb ein braunes Öl, welches erst nach Behandlung mit Methylalkohol krystallisierte. Der gebildete *Benzhydryl-diphenylacetaldehyd* ist in heißem Propylalkohol und Ligroin leicht löslich und wird aus Eisessig umkrystallisiert. Beim Einstellen in Eis krystallisiert er in farblosen Krystallen. Schmelzp. 159—160°. Trocknung bei 140° (siedendes Xylol).

4,998 mg Subst.: 16,440 mg CO_2, 2,78 mg H_2O.

$C_{27}H_{22}O$ Ber. C 89,5 H 6,1 Gef. C 89,7 H 6,2.

h) *Triphenylchlormethan.* Die Umsetzung des Enolats aus 6 g Aldehyd mit 8,5 g Triphenylchlormethan lieferte ein zähflüssiges Öl, das beim Anreiben mit Benzin erstarrte und mehrmals aus Benzin umkrystallisiert wurde. Vielfach verwachsene Täfelchen, die unter Dissoziation bei 115—120° schmolzen und auch in Benzoesäureester unter Bildung von Triphenylmethyl dissoziierten. Der Triphenylmethyl-diphenylacetaldehyd erwies sich als schwer verbrennlich.

0,1775, 0,0963 g Subst.: 0,5824, 0,3162 g CO_2; 0,0958, 0,0514 g H_2O.

$C_{33}H_{26}O$	Ber.	C 90,4	H 6,1
	Gef.	„ 89,5, 89,5	„ 6,0, 6,0.

i) *Jod.* Das Enolat aus 6 g Aldehyd wurde mit benzolischer Jodlösung bis zum Bestehenbleiben der Farbe versetzt. Dann wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, getrocknet und abgedampft. Dabei schied sich von neuem Jod aus, das wiederholt entfernt werden mußte. Aus Benzin Schmelzp. 127 bis 128°. Beim Erhitzen in Benzoesäureester oder Naphtalin dissoziiert der Tetraphenylbernsteinsäuredialdehyd reversibel in gelbe Radikale.

0,1513, 0,1273 g Subst.: 0,4794, 0,4034 g CO_2; 0,0790, 0,0690 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_2$	Ber.	C 86,2	H 5,8
	Gef.	„ 86,4, 86,4	„ 5,8, 6,1.

Cyclisches Aldazin: 1 g Dialdehyd wurde mit 0,3 ccm Hydrazinhydrat und 1 ccm Propylalkohol 12 Stunden im Bombenrohr auf 120 bis 140° erhitzt. Das Produkt wurde mit Wasser und Äther aufgenommen. Aus dem Äther hinterblieb ein Öl, das mit Methylalkohol krystallisierte.

Aus Propylalkohol seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmelzp. 173 bis 174°.

0,0559 g Subst.: 3,4 ccm N (18,5°, 761 mm).

$C_{28}H_{22}N_2$ Ber. N 7,2 Gef. N 7,1.

k) *Phenylisocyanat.* Sofort nach dem Zusatz von 3,6 g Phenylisocyanat (auf 6 g Aldehyd) fiel ein dicker weißer Niederschlag aus, der mit Wasser wieder verschwand. Nach dem Zersetzen mit Wasser und dem Abdampfen des Äthers blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das erst nach tagelangem Stehen im Eisschrank fest wurde. In Methyl-, Äthylalkohol und Benzin ist das feste Produkt spielend leicht löslich. Es kann aus Petroläther umkrystallisiert werden. Besser löst man es in wenig Benzin und reibt bis zum Erkalten. Schmelzp. 115—117°: *Formyl-diphenyl-acetanilid.*

0,1299, 0,1695 g Subst.: 5,1, 7,1 ccm N (18,5°, 763 mm bzw. 20°, 764,5 mm). — 0,1061 g Subst.: 10,84 Benzol = 0,150°.

$C_{21}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,4 M 315 Gef. N 4,5, 4,8 M 333

3. Umsetzungen mit dem Enolat des Diphenylessigsäuremethylesters.

a) *Benzoylchlorid.* Das aus 7 g Diphenylessigsäuremethylester und Triphenylmethylnatrium (aus 9 g Chlormethan) dargestellte Natriumenolat wurde mit 4,3 g Benzoylchlorid versetzt. Augenblicklich erwärmte sich der Äther, die schwache Rotfärbung des Enolats verschwand, und es bildete sich ein weißer, flockiger Niederschlag von Natriumchlorid, der sich beim Zersetzen mit Wasser glatt löste. Die ätherische Lösung wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Es hinterblieb eine schwach gelbe Flüssigkeit, die beim Abkühlen und Anreiben mit Methylalkohol schnell krystallisierte und, aus Alkohol umkrystallisiert, den konstanten Schmelzp. 118° zeigte. Ausbeute 3,5 g. Der vorliegende *Benzoyl-diphenylessigsäure-methylester* wurde in der Trockenpistole (Alkohol als Heizflüssigkeit) bis zur Konstanz getrocknet.

4,590 mg Subst.: 13,430 mg CO_2, 2,21 mg H_2O.

$C_{22}H_{18}O_3$ Ber. C 80,1 H 5,4 Gef. C 79,8 H 5,4.

Auch in reinem Pyridin durchgeführt, lieferte die Reaktion ausschließlich dieses C-Benzoylderivat. Einwirkung von Hydrazinhydrat

ergab nur in Spuren ein krystallisiertes Derivat (Nadeln vom Schmelzpunkt 210°).

b) *Acetylchlorid.* Das Natriumenolat (aus 7 g Ester) wurde unter Stickstoff mit 2,4 g Acetylchlorid versetzt. Es erfolgte sofortige Umsetzung. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieb eine hellgelbe Flüssigkeit, die nach kurzem Stehen im Eisschrank krystallisierte. Der Krystallbrei wurde mit Petroläther angerieben, abgesaugt und zweimal aus Petroläther umkrystallisiert. Farblose Krystallnadeln des Acetyldiphenylessigsäure-methylesters, die bei 57° scharf schmolzen und im Vakuumexsiccator bis zur Konstanz getrocknet wurden.

0,1205 g Subst.: 0,3380 g CO_2, 0,0614 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$ Ber. C 76,1 H 5,9 Gef. C 76,6 H 5,7.

Auch hier konnten mit Hydrazinhydrat nur Spuren krystallisierter Substanz (Schmelzp. 90°, Nadelbüschel) gefaßt werden, deren nähere Untersuchung unterblieb.

c) *Chlorkohlensäuremethylester.* Das aus 7 g Diphenylessigsäuremethylester erhaltene Natriumenolat wurde mit 3 g Chlorkohlensäuremethylester umgesetzt. Im Gang der üblichen Aufarbeitung erhielten wir ein hellgelbes Öl, welches, mit wenig Petroläther angerieben, krystallin erstarrte. Aus Petroläther krystallisierte der gebildete Diphenylmalonsäure-dimethylester in weißen sternförmigen Büscheln, die bei 96° schmolzen. Trocknung bei 55° (siedendes Aceton).

0,2584 g Subst.: 0,6790 g CO_2, 0,1256 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_4$ Ber. C 72,3 H 5,6 Gef. C 71,7 H 5,4.

d) *Benzylchlorid.* Das Enolat (aus 7 g Ester) wurde mit 4,3 g Benzylchlorid in benzolischer Lösung 2 Stunden im Schmidlinkolben unter Stickstoff gekocht. Das Benzol färbte sich mit der Zeit hellrot, was wohl auf das Auftreten von kolloidalem Natriumchlorid zurückzuführen ist. Als Produkt der Aufarbeitung erhielt man ein goldgelbes Öl, welches nicht krystallisieren wollte. Es wurde im Vakuum auf 100° erhitzt. Bei 20 mm und 71—72° destillierte eine farblose Flüssigkeit (überschüssiges Benzylchlorid). Der Rückstand war ein klares, gelbes Öl, das nach 1 stündigem Aufbewahren im Eisschrank zu einem gelben Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde mit Methylalkohol angerieben und scharf abgesaugt. Aus Eisessig gut ausgebildete weiße Krystallnadeln vom konstanten Schmelzp. 125—127°. Trocknung bei 100° (siedendes Wasser): Benzyldiphenylessigsäuremethylester.

5,063 mg Subst.: 15,465 mg CO_2, 2,88 mg H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,5 H 6,4 Gef. C 83,3 H 6,4.

e) *Diphenylbrommethan.* Aus 7 g Diphenylessigsäuremethylester und Triphenylmethylnatrium wurde in einem Schmidlinkolben das Enolat dargestellt und mit 7,5 g Diphenylbrommethan 2 Stunden in Toluol unter Stickstoff gekocht. Es entstand beim Aufarbeiten ein

hellbraunes Öl, welches, mit Eisessig versetzt und in Kältemischung eingestellt, nach kurzer Zeit weiße Krystalle abschied, die schnell abgesaugt und mit Benzin gewaschen wurden. Der gebildete Benzhydryl-diphenyl-essigsäuremethylester zeigte, aus Eisessig umkrystallisiert, einen Schmelzpunkt von 110°, nachdem bei 105° Erweichen eingetreten war. Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

4,739 mg Subst.: 14,875 mg CO_2, 2,65 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$ Ber. C 85,7 H 6,2 Gef. C 85,6 H 6,3

f) *Triphenylchlormethan.* Das aus 7 g Ester erhaltene Enolat wurde mit 8,6 g Triphenylchlormethan in ätherischer Lösung über Nacht geschüttelt. Als Rückstand hinterblieb ein rotbraunes Öl, welches mit wenig Aceton und Methylalkohol angerieben wurde und bald zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Zweimal aus Amylalkohol umkrystallisiert, zeigte der gebildete Triphenylmethyl-diphenyl-essigsäuremethylester einen variablen Zersetzungspunkt von 155—165° (Radikaldissoziation?). Aus Methyl-äthylketon erhielten wir gut ausgebildete Tafeln, die bei 163° sich zersetzen. Trocknung bei 111° (siedendes Toluol).

4,755 mg Subst.: 15,300 mg CO_2, 2,64 mg H_2O.

$C_{34}H_{28}O_2$ Ber. C 87,2 H 6,0 Gef. C 87,7 H 6,2

g) *Phenylbromessigsäure-äthylester.* Aus 4,5 g Diphenylessigsäuremethylester wurde das Enolat bereitet und mit 5 g Phenylbromessigsäureäthylester versetzt. Es trat sofortige Umsetzung ein. Bei der Aufarbeitung hinterblieb ein goldgelbes Öl, aus welchem sich nach Einstellen in Eis weiße Krystalle abschieden, die aus Propylalkohol in seidenweichen filzigen Nadeln krystallisierten und bei 142° schmolzen. Ausbeute 0,2 g. Die Analyse ließ das Vorliegen von meso-Diphenyl-bernsteinsäurediäthylester vermuten. In der Tat ergab die Mischprobe keine Depression. Zur Analyse wurde die Substanz in der Trockenpistole (Toluol als Heizflüssigkeit) bis zur Konstanz getrocknet.

4,829 mg Subst.: 13,010 mg CO_2, 2,89 mg H_2O. — 2,90 mg Subst.: 4,115 mg AgJ. — 0,171 mg Subst.: 2,130 mg Campher = 10,5°.

$C_{20}H_{22}O_4$	Ber.	C 73,6	H 6,7	OC_2H_5 27,6	M 326
	Gef.	„ 73,5	„ 6,9	„ 27,2	„ 306

h) *Jod.* Das aus 7 g Ester erhaltene Enolat wurde unter Stickstoff in ätherischer Lösung mit 3,7 g Jod versetzt und öfters umgeschüttelt. Nach etwa 6 Stunden wurde mit Wasser ausgeschüttelt. An der Grenzfläche zwischen Äther und Wasser befand sich ein weißer Niederschlag, der abfiltriert wurde. Er zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzte sich bei 135° unter Violettfärbung (Jod). Als Ätherrückstand hinterblieb eine geringe Menge eines braunen Öls, welches

nicht weiter untersucht wurde. Der weiße Niederschlag wurde wiederholt aus Propylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 151—153° (unter Gasentwicklung). Trocknung bei 111° (siedendes Toluol).

4,712 mg Subst.: 12,825 mg CO_2, 2,40 mg H_2O.

$C_{30}H_{26}O_6$ Ber. C 74,7 H 5,4 Gef. C 74,2 H 5,7

Sowohl die Analyse als auch das chemische Verhalten des Körpers — er macht aus angesäuerter Kaliumjodidlösung Jod frei — stützen die Auffassung, daß hier das Superoxyd des Tetraphenylbernsteinsäuredimethylesters vorliegt.

i) *Phenylsenföl.* 7 g Diphenylessigsäuremethylester wurden in bekannter Weise in das Enolat übergeführt, mit 4,2 g Phenylsenföl versetzt und eine Nacht auf der Maschine geschüttelt. Es hatte sich ein weißer flockiger Niederschlag gebildet, der beim Zugeben von Wasser verschwand. Der Äther färbte sich bei der Hydrolyse grün. Als Produkt der üblichen Aufarbeitung erhielten wir ein braunes Öl, welches beim Verrühren mit Aceton bald krystallin erstarrte. Ausbeute 5,2 g. Nach dem Anreiben mit Petroläther, Absaugen und zweimaligem Umkrystallisieren aus Toluol verblieben gelbe, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, die bei 113—114° schmolzen. Sie sind in Methylalkohol und Essigester leicht löslich: *Diphenylmalon-methylestersäure-thioanilid.*

2,999 mg Subst. (bei 100° i. V. getr.): 8,161 mg CO_2, 1,472 mg H_2O. — 0,1633 g Subst.: 0,1013 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{19}O_2NS$	Ber.	C 73,1	H 5,3	S 8,9
	Gef.	„ 74,1	„ 5,5	„ 8,5.

Um die Formulierung des entstandenen Produktes sicherzustellen, wurden 0,5 g mit 8 g 10-proc. methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden lang am Rückfluß in schwachem Sieden erhalten. Das gelbe Krystallpulver löste sich bald auf, und an der Wandung des Kolbens setzte sich ein Anflug weißer Krystalle ab. Nach 3 Stunden hatte sich die Lösung braun gefärbt und ein brauner Niederschlag abgesetzt. Die Reaktionsmasse wurde in Wasser eingetragen und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Unter Aufschäumen fiel ein dicker, hellgelber Niederschlag aus, der ausgeäthert und aufgearbeitet wurde. Als Rückstand hinterblieb ein goldgelbes Öl, welches beim Einstellen in Eis und Anreiben mit Methylalkohol zu gelben Krystallen erstarrte. Ausbeute 0,28 g. Aus Propylalkohol gelbe Prismen, die für sich und mit *Diphenylthioacetanilid* gemischt bei 187° schmolzen.

k) *Kohlendioxyd.* Das aus 7 g Ester bereitete Enolat wurde einem trockenen Kohlendioxydstrom ausgesetzt. Das erhaltene Salz wurde mit Wasser in Lösung gebracht und die Säure mittels Essigsäure ausgefällt. Das rohe Produkt wurde ausgeäthert und beim Abdampfen als bald erstarrendes Öl erhalten. Auskochen mit Petroläther ergab einen löslichen Anteil, der sich als *Diphenylessigsäuremethylester* erwies — entstanden durch spontane Decarboxylierung —, und einen unlöslichen, der unter Kohlendioxydentwicklung bei 123° schmolz. Eine analysenreines Produkt war nicht zu gewinnen, weil beim Umkrystallisieren allmählich die offenbar vorliegende Diphenylmalonmethylestersäure in Diphenylessigsäuremethylester überging.

l) *Schwefelkohlenstoff.* Das Enolat (aus 7 g Ester) wurde mit 2,4 g Schwefelkohlenstoff in ätherischer Lösung auf der Maschine geschüttelt. Nach 4 Tagen hatte sich der Äther gelb gefärbt und enthielt einen hellroten Niederschlag. Beim Versetzen mit Wasser löste sich der Niederschlag mit leuchtendroter Farbe. Als Ätherrückstand hinterblieb eine geringe Menge eines braunen Öls, welches nicht weiter untersucht wurde.

Die rote wäßrige Lösung enthielt das Natriumsalz einer Säure, denn beim Ansäuern fiel ein Niederschlag aus, der sich sofort in übergeschichtetem Äther mit roter Farbe löste. Die Säure bzw. ihr Natriumsalz ist stark oxydabel, denn an der Luft schieden sich ständig weiße, seidige Blättchen ab. Deshalb wurde ein Teil der wäßrigen Lösung mit Silbernitrat versetzt. Es fiel ein rotbrauner Niederschlag des Silbersalzes aus. Das Bleisalz war hellbraun, das Kupfersalz tiefdunkelbraun gefärbt.

Das Silbersalz der Diphenyl-carbomethoxy-dithioessigsäure, welches nicht umkrystallisiert werden konnte, wurde durch Waschen mit viel Wasser, Aceton und Äther gereinigt, bei 100° im Vakuum getrocknet und analysiert.

0,1652 g Subst.: 0,0593 g AgCl.

$C_{16}H_{13}O_2S_2Ag$ Ber. Ag 26,4 Gef. Ag 27,0.

Zur weiteren Charakterisierung wurde die rote Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Benzoylchlorid im Überschuß versetzt. Die rote Farbe schlug in violett um und nach kurzer Zeit hatte sich ein violett gefärbtes Öl abgesetzt. Es wurde ausgeäthert und nach dem Trocknen und Abdampfen des

Äthers der Vakuumdestillation unterworfen. Bei 12 mm und 83° destillierte überschüssiges Benzoylchlorid über. Der Rückstand krystallisierte beim Erkalten sofort. Die blauen Krystalle des gemischten Säureanhydrids wurden mit eiskaltem Äther angerieben und abgesaugt. Aus Benzin erhielt man gut ausgebildete tiefblaue Nadeln vom Schmelzp. 138°. Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

4,661 mg Subst.: 11,635 mg CO_2, 1,94 mg H_2O. — 11,515 mg Subst.: 12,980 mg $BaSO_4$.

$C_{23}H_{18}O_3S_2$	Ber.	C 68,0	H 4,4	S 15,8
	Gef.	„ 68,1	„ 4,7	„ 15,5.

Ein anderer Teil der roten wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Säure wurde mit Jodlösung geschüttelt, das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat entfernt, ausgeäthert und wie üblich aufgearbeitet. Als Rückstand hinterblieb eine rotbraune Flüssigkeit, aus der sich langsam braune Krystalle abschieden. Sie waren leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Essigester und Benzol, schwer löslich in Alkoholen, Eisessig und Benzin. Nach aufeinanderfolgender Krystallisation aus Benzin-Benzol- und Benzin-Alkoholgemisch schmolzen sie scharf bei 173°. Braune, glitzernde Blättchen: Disulfid aus Diphenyl-carbomethoxy-dithioessigsäure.

4,661 mg Subst. (bei 113° i. V. getr.): 10,950 mg CO_2, 1,91 mg H_2O. — 11,493 mg Subst.: 16,785 mg $BaSO_4$.

$C_{32}H_{26}O_4S_4$	Ber.	C 63,8	H 4,3	S 21,2
	Gef.	„ 64,1	„ 4,6	„ 20,1

4. Umsetzungen mit dem Enolat des Fluoren-9-carbonsäuremethylesters.

a) *Benzoylchlorid.* Zu dem Enolat aus 4,5 g Ester wurden 2,3 g Benzoylchlorid getropft, die sofortige Umsetzung bewirkten. Im Gang der üblichen Aufarbeitung hinterblieb ein braunes Öl, welches beim Abkühlen auf 0° und Reiben mit dem Glasstab krystallisierte. Ausbeute 2,2 g. Schmelzpunkt des aus Ligroin umkrystallisierten *9-Benzoyl-fluoren-9-carbonsäuremethylesters* 121°. Trocknung bei 100° i. V.

4,810 mg Subst.: 14,210 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.

$C_{22}H_{16}O_3$	Ber.	C 80,5	H 4,9	Gef.	C 80,6 H 4,9.

b) *Chlorkohlensäuremethylester.* 4,5 g Fluoren-9-carbonsäure-methylester wurden in das Enolat übergeführt und mit Chlorkohlensäuremethylester im Überschuß versetzt. Die Umsetzung erfolgte augenblicklich. Der nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene *Biphenylen-malonsäuredimethylester* wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und so in schön ausgebildeten, weißen Krystallen vom Schmelzp. 167° erhalten.

Trocknung bei 100° (siedendes Wasser).

4,998 mg Subst.: 13,230 mg CO_2, 2,28 mg H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$ Ber. C 72,3 H 5,0 Gef. C 72,2 H 5,1.

Die Konstitution dieser Verbindung ergab sich eindeutig aus dem Resultat der Verseifung. 1 g Ester wurde mit 10 g 10-proc. methylalkoholischer Kalilauge 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser eingegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Als Ätherrückstand hinterblieb ein hellgelber Krystallbrei, der nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 228—230° schmolz und der durch Mischprobe als 9-Fluorencarbonsäure identifiziert wurde.

Diphenylmethylnatrium und Diphenylessigsäuremethylester.

In eine ätherische Lösung von Diphenylmethylnatrium, die aus 7 g Benzhydrylmethyläther und Natriumpulver[1]) hergestellt worden war, wurden 13,5 g Diphenylessigsäuremethylester eingetragen. Die rotbraune Lösung entfärbte sich sofort. Nach der Hydrolyse mit Wasser wurde die ätherische Lösung bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen, getrocknet und der Äther abgedampft. Als Rückstand hinterblieb ein farbloses Öl, welches beim Reiben mit dem Glasstab krystallin erstarrte und zunächst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert wurde. F. 135°. Es lag *Tetraphenylaceton* vor, das durch Mischprobe identifiziert wurde.

Darstellung von Pentaphenyl-isopropylalkohol.

Die Aufarbeitung der vom Diphenylacetaldehyd-enolat abdekantierten ätherischen Lösungen zum Zweck der Gewinnung von Pentaphenyl-isopropylalkohol gestaltete sich folgendermaßen: Sie wurden mit Wasser durchgeschüttelt und abgedampft. Der Ätherrückstand wurde mit Petroläther

[1]) Schlenk u. Bergmann, A. **464**, 18 (1928).

angerieben, abgesaugt und mit Methylalkohol ausgekocht. Dabei ging Triphenylmethan in Lösung, während der phenylierte Alkohol zurückblieb. Er wurde zuerst aus Amylalkohol, dann wiederholt aus Benzin umkrystallisiert. Rhombische Blättchen vom Schmelzp. 208—209°.

0,1097 g Subst.: 0,3612 g CO_2, 0,0659 g H_2O.

$C_{33}H_{28}O$ Ber. C 90,0 H 6,4 Gef. C 89,8 H 6,5.

Acetylderivat: 1 g wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid 8 Stunden gekocht. Beim Erkalten schied sich die Acetylverbindung aus; sie wurde abgesaugt und aus Propylalkohol oder Aceton umkrystallisiert. Oktaeder vom Schmelzp. 211—213°.

0,1097 g Subst.: 0,3493 g CO_2, 0,0655 g H_2O.

$C_{35}H_{30}O_2$ Ber. C 87,1 H 6,2 Gef. C 86,8 H 6,7.

Acetylierung von Benzpinakolinalkohol.

1 g Benzpinakolinalkohol[1]) wird mit 5 ccm Acetylchlorid in 10 ccm Benzol 2 Stunden gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Acetylderivat ab, das noch aus Benzol umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 165°.

0,1320 g Subst.: 0,4135 g CO_2 und 0,0759 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$ Ber. C 85,7 H 6,1 Gef. C 85,2 H 6,4.

β,β,β-Triphenylpropionsäureester und Phenylmagnesiumbromid.

Der Äthylester wurde nach Henderson[2]), der Methylester folgendermaßen dargestellt: 21 g β,β,β-Triphenylpropionsäure[3]) wurden mit 4 g Diazomethan in Äther verestert. Ohne den reichlichen Ausfall zu berücksichtigen, destillierte man den Äther ab und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Glitzernde, meist sechsseitige Tafeln vom Schmelzp. 125°.

0,1896 g Subst.: 0,5803 g CO_2, 0,1021 g H_2O.

$C_{22}H_{20}O_2$ Ber. C 83,6 H 6,3 Gef. C 83,5 H 6,0.

6,3 g Methylester wurden mit der Grignardlösung aus 10,5 ccm Brombenzol und 2,5 g Magnesium 6 Tage in der Schlenkröhre geschüttelt. Dann wurde mit Eis und Salmiak zersetzt und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Beim Anreiben mit Aceton krystallisierte die Substanz,

[1]) Schlenk u. Ochs, B. 49, 608 (1916).

[2]) Soc. 51, 227 (1887).

[3]) Darstellung nach Bergmann u. Weiß, A. 480, 57 (1830).

in der wir den α,β,β,β-Tetraphenyl-propionsäuremethylester vermuten. Aus Amylalkohol feine Nadeln, die bei 240° unter Tiefrotfärbung schmelzen. Die Ausbeute ist gering.

4,442 mg Subst.: 14,005 mg CO_2, 2,44 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$ Ber. C 85,7 H 6,1 Gef. C 86,0 H 6,1.

1,2 g Äthylester, in derselben Weise mit 2,6 g Magnesium und 17,3 g Brombenzol umgesetzt, lieferten ein Produkt, das aus Amylalkohol in Form schräg abgeschnittener, meist sehr schmaler Tafeln vom Schmelzp. 219—220° krystallisierte.

5,041, 4,910, 4,720 mg Subst.: 15,830, 15,360, 14,820 mg CO_2, 2,91, 2,85, 2,81 mg H_2O. — 0,0104 g Subst.: 0,1195 g Campher = 8°.

$C_{29}H_{26}O_2$	Ber.	C 85,7	H 6,4	M 406
	Gef.	„ 85,6, 85,3, 85,6	„ 6,5, 6,2, 6,7	„ 435.

Diphenylchloressigsäuremethylester und Naturkupfer C.

Diphenylchloressigsäure wurde nach Bistrzycki und Herbst[1]) aus Benzilsäure und $POCl_3$ dargestellt. Das rohe Produkt wurde mit 1 Liter Eiswasser 2 Stunden geschüttelt, abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzol-Ligroin (1 : 1) umkrystallisiert. Die Verbindung ist krystallisationsträge, die Krystallisation muß durch Impfen eingeleitet werden.

8 g Diphenylchloressigsäure wurden, in Dioxan gelöst, zu der ätherischen Lösung von 2 g Diazomethan zutropfen gelassen. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Hellgelbes Öl vom $Kp._{16}$ 196°. Ausbeute: quantitativ.

5,5 g Diphenylchloressigsäure-methylester wurden mit 12,7 g Kupferbronze 5 Stunden in 100 ccm Benzol gekocht; die filtrierte Flüssigkeit wurde im Luftstrom abgedunstet und der Rückstand mit Methylalkohol angerieben. Aus Propylalkohol zu Büscheln vereinigte Stäbchen, die nach Schmelzp. (151—152°) und Mischprobe das Peroxyd des Tetraphenylbernsteinsäure-dimethylesters waren.

[1]) B. 36, 145 (1903).

Über die Einwirkung von Lithium auf Tolan;

von *Ernst Bergmann* und *Oskar Zwecker*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

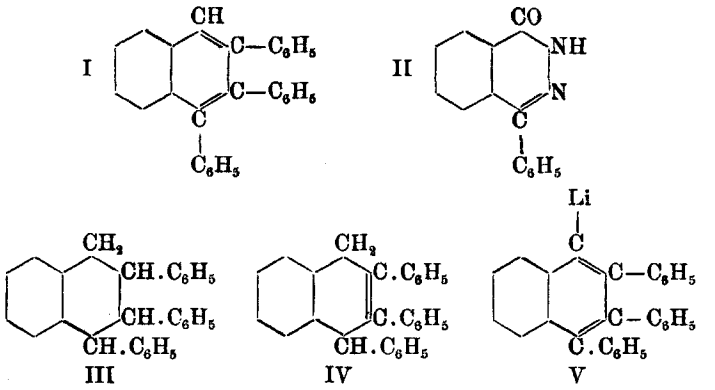
(Eingegangen am 10. April 1931.)

Wir haben vor einiger Zeit mitgeteilt[1]), daß Tolan von Lithium in eine alkaliorganische Verbindung (bzw. ein Gemisch von zwei solchen) übergeführt wird, deren Hydrolyse zu einem Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{20}$ führt. Auf Grund von Analogiebetrachtungen schrieben wir ihm die Formel I eines 1,2,3-Triphenyl-naphtalins zu. Wir haben das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen, besonders weil schon früher in Zusammenhang mit ihr einige andere Substanzen, z. B. ein Isomeres von I vom Schmelzp. 192°, dargestellt worden waren, deren Konstitutionsermittlung noch ausstand. Wir berichten im folgenden über unsere Ergebnisse.

Der Strukturbeweis für I wurde auf oxydativem Wege erbracht: es entstand Benzoesäure und o-Benzoyl-benzoesäure, die durch Umsetzung mit Hydrazinhydrat in das schwerlösliche, charakteristische Phenyl-phthalazon (II) übergeführt wurde. Reduktion mit Natrium und Amylalkohol lieferte ein Tetrahydroderivat, dem wir die Formel eines 1,2,3-Triphenyltetralins (III) zuschreiben. Natriummetall addiert sich an 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I) unter Bildung einer Dialkaliverbindung, deren Hydrolyse einen Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{22}$ lieferte. Wir betrachten ihn als 1,2,3-Triphenyl-1,4-dihydronaphtalin (IV) — als 1,4-Dihydro-Derivat deshalb, weil das 1,2,3-Triphenyl-1,2-dihydro-naphtalin, wie wir gleich zeigen werden, stark autoxydabel und nicht existenzfähig ist. Bei der Einwirkung von Palladium auf IV trat Dehydrierung zu I ein.[2])

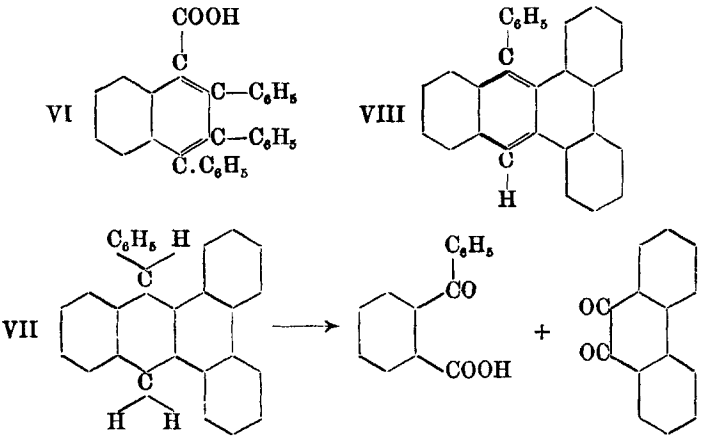
[1]) A. **463**, 71 (1928).

[2]) Vgl. das Verhalten des Dihydro-tetraphenylbenzols: Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 96 (1928).



Überraschend verlief die Einwirkung von Lithium auf 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I). Das braune alkaliorganische Produkt gab bei der Hydrolyse einen Kohlenwasserstoff, der mit dem Ausgangsmaterial isomer war — er schmolz bei 192° — und somit seine Bildung einer *Substitutions*reaktion verdankt. Bei der Umsetzung mit Jod oder Quecksilber entstand nebeneinander 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I) und ein Kohlenwasserstoff der Formel $C_{28}H_{18}$, dessen Beziehung zu dem Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 192° durch die Beobachtung hergestellt wird, daß er durch Natriumaddition und anschließende Hydrolyse in letzteren übergeht. Einwirkung von Kohlendioxyd auf das fragliche alkaliorganische Produkt ergab eine Monocarbonsäure $C_{28}H_{19}.COOH$. Aus der Rückbildung von Triphenylnaphtalin mit Jod oder Quecksilber folgt, daß die alkaliorganische Verbindung noch die Struktur des Triphenylnaphtalins, also die Formel eines 4-Lithium-1,2,3-triphenylnaphtalins (V) besitzt. Die Monocarbonsäure ist danach die 1,2,3-Triphenyl-naphtalin-4-carbonsäure (VI). Die Struktur des Kohlenwasserstoffs vom Schmelzp. 192° wurde oxydativ bewiesen. Mit Chromsäure in Eisessig entstand Phenanthrenchinon und o-Benzoylbenzoesäure. Daraus ergibt sich die Konstitution bereits eindeutig. Es liegt das 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-9.10-dihydroanthracen (VII) vor, das einer intramolekularen Umlagerung im Augenblick der Hydrolyse der Verbindung V seine Entstehung verdankt. Eine analoge Reaktion spielt sich bei der Umsetzung der letzteren mit

Jod oder Quecksilber ab: es findet Disproportionierung des primär gebildeten Radikals (1,2,3-Triphenyl-naphtyl) in bekannter Weise statt unter Bildung von Triphenylnaphtalin (I) und 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-anthracen (VIII).



Nach diesen Ergebnissen erst war es möglich, die aus *Tolan* und Lithium erhaltene alkaliorganische Lösung näher zu definieren und ihre Umsetzungen zu verstehen. Wie wir schon früher feststellten, liefert die Umsetzung mit Kohlendioxyd zwei Verbindungen; einmal die oben erwähnte 1,2,3-Triphenyl-naphtalin-4-carbonsäure (IV), zweitens — in weitaus überwiegender Menge — ein Dicarbonsäure-anhydrid, dem nur Formel IX eines 1,2,3-Triphenyl-1,2-dihydro-naphtalin-1,2-dicarbonsäure-anhydrids zukommen kann. Daraus ergibt sich, daß die fragliche alkaliorganische Lösung neben V im wesentlichen die Dilithiumverbindung X enthalten muß. Wenn als Hydrolysenprodukt nur 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I) gefaßt wurde, so ist anzunehmen, daß es seine Entstehung einer spontanen Dehydrierung des X entsprechenden Triphenyl-dihydro-naphtalins verdankt. Aus V hätte bei der Hydrolyse VII entstehen müssen; aus experimentellen Gründen gelang es jedoch nicht, die den kleinen Konzentrationen von V entsprechende geringe Menge dieses Kohlenwasserstoffs zu isolieren.

Einwirkung von Quecksilber auf die fragliche Lösung

müßte Phenyl-dibenz-anthracen (VIII) und Triphenylnaphtalin liefern — ersteres aus V, letzteres aus V und X entstehend. Das entspricht den Tatsachen. Auffällig ist, daß die Dilithiumverbindung X sich nur langsam mit Quecksilber umsetzt[1]), vielleicht auf Grund der ungünstigen räumlichen Lagerung der Lithiumatome zueinander. Bemerkenswerterweise entspricht die Einwirkung von Jod auf die aus Tolan und Lithium gebildete Lösung nicht der von Quecksilber. Es entsteht eine jodhaltige Verbindung der Formel $C_{28}H_{19}J$.[2])

Zwei Reaktionen bewiesen, daß ihr die Formel eines 1,2,3-Triphenyl-4-jod-naphtalins (XI) zukommt. Mit Zinkstaub und Kalilauge geht sie in 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I) über, mit Lithium geschüttelt hingegen in 1,2,3-Triphenyl-4-lithium-naphtalin (V) — eine Reaktion, die der Bildung von Lithiumphenyl aus Brombenzol und Lithium in ätherischer Lösung[3]) entspricht. Die Bildung dieser Verbindung muß — das kann aus der befriedigenden Ausbeute und aus der oben schon besprochenen Reaktion von V mit Jod geschlossen werden — auf die Verbindung X zurückgeführt werden.

Wie die beiden alkaliorganischen Verbindungen V und X aus Tolan unter der Einwirkung von Lithium entstehen, darüber können wir nur Vermutungen äußern. Die Monolithiumverbindung V kann aus primär durch Dimerisation von Tolan gebildetem Triphenylnaphtalin[4]) sekundär entstanden sein, nicht aber das Dilithiumprodukt X, da, wie wir gesehen haben, 1,2,3-Triphenyl-naphtalin kein Lithium *addiert.* Man wird annehmen müssen, daß sich zuerst aus

---

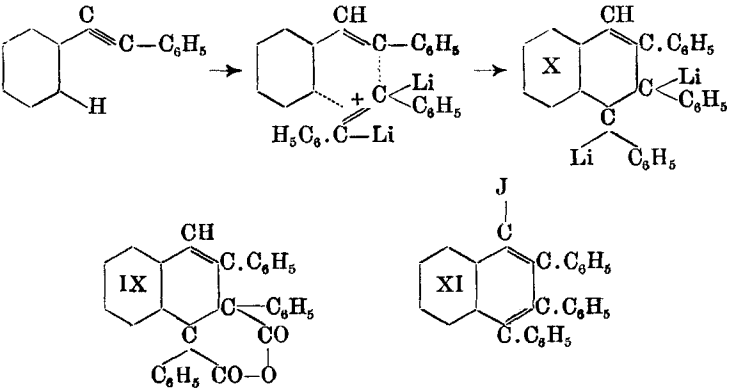
[1]) In unserer früheren Mitteilung hatten wir über die Bildung von Triphenylnaphtalin bei dieser Reaktion nicht berichtet. Wir haben damals dem Kohlenwasserstoff VIII fälschlich die Formel $C_{28}H_{20}$ (statt $C_{28}H_{18}$) zuerteilt.

[2]) Diese Verbindung schmilzt bei derselben Temperatur wie die mittels Quecksilber erhaltene. Die Mischprobe zeigt nur eine minimale Depression. Erst die analytische Ermittlung des Jodgehaltes zeigte die Verschiedenheit der beiden Verbindungen an.

[3]) Dissertation W. Schlenk jun. (Berlin, Techn. Hochsch. 1929). — K. Ziegler u. H. Colonius, A. **479**, 135 (1930).

[4]) Analoge, schon bekannte Reaktionen sind in unserer ersten Mitteilung angeführt.

Tolan 1,2-Dilithium-stilben bildet, das unter Wasserstoffverschiebung und Cyclisierung ein zweites Molekül Tolan additiv aufnimmt:



Beschreibung der Versuche.[1])

1,2,3-Triphenyl-4-jod-naphtalin (XI).

10 g Tolan wurden in 250 ccm Äther einige Tage (im allgemeinen 8 Tage) mit 2 g Lithiumschnitzeln[2]) geschüttelt. Zur Suspension der braunen alkaliorganischen Verbindung wurde unter Kühlung mit Eis und Kochsalz Jod bis zum Bestehenbleiben der Farbe gefügt; dann wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet, wobei überschüssiges Jod mit Thiosulfatlösung zerstört wurde. Aus dem Äther hinterblieb ein Öl, das beim Anreiben mit Essigester krystallisierte. Aus Essigester Prismen vom Schmelzp. 225°.

4,970 mg Subst.: 12,755 mg CO_2, 1,75 mg H_2O. — 2,930 mg Subst.: 0,75 mg J_2. — 0,210 mg Subst.: 2,7 mg Campher = 7°.

$C_{28}H_{19}J$	Ber.	C 69,6	H 3,9	J 26,4	M 482
	Gef.	„ 69,9	„ 4,0	„ 25,8	„ 444.

[1]) Versuche, die schon in unserer früheren Arbeit beschrieben sind, referieren wir der Kürze halber nicht noch einmal. Erwähnt sei nur, daß bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Tolan-lithium die Monocarbonsäure VI in 5 Proc., das Dicarbonsäure-anhydrid (IX) in 70 Proc. d. Th. — bezogen auf die umkrystallisierten Produkte — erhalten wird.

[2]) Über deren Handhabung vgl. Schlenk u. Bergmann, A. 463, 77 (1928).

Reduktion zu 1,2,3-Triphenylnaphtalin: 2,5 g Jodkörper wurden mit 12 g Zinkstaub und 15 ccm 25-proc. methylalkoholischem Kali 5 Stunden gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, der Äther getrocknet und abgedampft und der Rückstand aus Benzin umkrystallisiert. Die Ausbeute an reinem Triphenylnaphtalin betrug 1,5 g. Mischprobe.

Einwirkung von Lithium: Beim Schütteln mit Lithiumschnitzeln bildete sich schnell eine dunkelbraune, in Äther schwerlösliche alkaliorganische Verbindung. Daß ihr die Formel V zukommt, bewies die Alkoholyse. Sie führte im Gang der üblichen Aufarbeitung zu 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-9,10-dihydroanthracen (VII), das durch Schmelzpunkt (192°) und Mischprobe identifiziert wurde.

Reduktion mit Natrium und Amylalkohol: 2 g Jodkörper wurden in der üblichen Weise in 40 ccm siedendem Amylalkohol mit 2 g Natrium reduziert. Nach dem Verschwinden des Metalls wurde in verdünnte Essigsäure eingegossen, der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen, der Kolbenrückstand ausgeäthert und der Äther getrocknet und abgedampft. Der Rückstand erstarrte beim Anreiben mit Essigester und wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 151°. Ausbeute 1,5 g. Der Analyse nach lag ein Kohlenwasserstoff $C_{28}H_{24}$, vermutlich ein geometrisches Isomeres des weiter unten beschriebenen 1,2,3-Triphenyl-tetralins (III) vor.

5,050 mg Subst.: 17,180 mg CO_2, 3,00 mg H_2O. — 0,180; 0,236 mg Subst.: 1,830; 2,220 mg Campher = 12,5; 12,6.°

$C_{28}H_{24}$	Ber.	C 93,3	H 6,7	M 360
	Gef.	„ 92,8	„ 6,7	„ 315; 338.

Versuche mit 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I).

1. *Oxydation*: 2 g Triphenylnaphtalin in 20 ccm heißem Eisessig wurden mit einer Auflösung von 3,5 g Chromsäure in wenig Wasser versetzt. Nach dem Aufhören der lebhaften Reaktion wurde noch 2 Stunden gekocht und anderntags in Wasser gegossen und ausgeäthert. Neutrale Produkte hatten sich nicht gebildet, da die Ätherlösung alles an Soda abgab. Beim Ansäuern schied sich 1 g *o-Benzoylbenzoesäure* aus, die nach dem Trocknen auf Ton in 10 ccm Propylalkohol 2 Stunden mit 1 g Hydrazinhydrat gekocht wurde. Beim Erkalten schieden sich verfilzte Nädelchen vom Schmelzp. 236° aus, die durch Mischprobe als *Phenyl-phtalazon* (II)[1]) erwiesen

[1]) Vgl. v. Rothenburg, D. pr. [2] 51, 151 (1895).

wurden. — Das wäßrige Filtrat der o-Benzoylbenzoesäure wurde wieder alkalisch gemacht und eingedampft. Nach dem Ansäuern und neuerlichen Erwärmen im Wasserbade sublimierte Benzoesäure ab, die durch Mischprobe identifiziert wurde.

2. *Reduktion*: 2 g Triphenylnaphtalin wurden in der oben geschilderten Weise mit 2 g Natrium in 40 ccm Amylalkohol reduziert. Der feste Ätherrückstand schmolz nach der Krystallisation aus Propylalkohol bei 136—137° und war 1,2,3-Triphenyl-tetralin (III).

4,614 mg Subst.: 15,750 mg CO_2, 2,80 mg H_2O.

$C_{28}H_{24}$ Ber. C 93,3 H 6,7 Gef. C 93,1 H 6,8

3. *Einwirkung von Natrium*: Beim Schütteln mit Natrium setzte nach einigen Stunden die Addition ein. Die Hydrolyse der dunkelbraunen alkaliorganischen Verbindung lieferte ein Öl, das durch Anreiben mit Essigester zur Krystallisation gebracht wurde. Aus Benzin weiche Nadeln des *1,4-Dihydro-1,2,3-triphenylnaphtalins* (IV), die bei 165° schmolzen.

4,632 mg Subst.: 15,945 mg CO_2, 2,57 mg H_2O. — 0,268; 0,179 mg Subst.: 2,36; 1,92 mg Campher = 13,8, 11,3°.

$C_{28}H_{22}$ Ber. C 93,9 H 6,1 M 338
Gef. „ 93,9 „ 6,2 „ 329; 330.

Als 2 g des vorstehend beschriebenen Körpers, in der hinreichenden Menge Propylalkohol gelöst, nach Zusatz von 2 g Palladium-Bariumsulfat-Katalysator 2 Stunden im Wasserstoffstrom gekocht wurden, entstand durch Dehydrierung *1,2,3-Triphenylnaphtalin*, das beim Erkalten auskrystallisierte und durch Analyse und Mischprobe identifiziert wurde.

4,809 mg Subst.: 16,56 mg CO_2, 2,42 mg H_2O.

$C_{28}H_{20}$ Ber. C 94,4 H 5,6 Gef. C 93,9 H 5,6

4. *Einwirkung von Lithium*: Die nach einigen Stunden einsetzende Reaktion führte zu einer dunkelbraunen, in Äther schwerlöslichen Verbindung. Die Umsetzungen wurden nach 8tägigem Schütteln ausgeführt.

a) *Alkohol*: Die in der üblichen Weise ausgeführte Alkoholyse lieferte ein Produkt, das nach dem Anreiben mit Eisessig aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 192°.

Es lag das schon früher von uns beschriebene *1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-9,10-dihydro-anthracen* (VII)[1]) vor.

b) *Kohlendioxyd*: Die alkaliorganische Verbindung wurde mit Kohlendioxyd entfärbt, das ausgefallene Salz in Wasser gelöst und die Lösung angesäuert. Das Produkt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, schmolz bei 258° (Zers.) und erwies sich durch Mischprobe als 1,2,3-Triphenylnaphtalin-4-carbonsäure (VI).

c) *Jod*: Die Umsetzung mit Jod erfolgte in der oben skizzierten Weise. Das erhaltene feste Produkt gab an siedendes Benzin 1,2,3-Triphenylnaphtalin (I) ab (Mischprobe), das in einer Ausbeute von etwa 40 Proc. d. Th. isoliert wurde; der in Benzin unlösliche Anteil wurde aus Propylalkohol umkrystallisiert. Das in einer Ausbeute von 30 Proc. erhaltene 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-anthracen (VIII) bildete glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzp. 227°.

4,565 mg Subst.: 15,80 mg CO_2, 2,19 mg H_2O. — 0,247; 0,182; 0,112 mg Subst.: 2,840; 1,600; 1,600 mg Campher = 10,8; 12,6; 8,8°.

$C_{28}H_{18}$	Ber.	C 94,9	H 5,1	M 354
	Gef.	„ 94,9	„ 5,4	„ 322; 361; 318.

Die Umsetzung der alkaliorganischen Verbindung mit *Quecksilber* verlief in genau der gleichen Weise.

Reduktion des 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-anthracens (VIII).

Beim Schütteln mit Natriumpulver in ätherischer Lösung entstand in glatter Reaktion ein dunkelrotes Additionsprodukt, das bei der Hydrolyse einen festen Körper lieferte. Dieser schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol bei 192° und wurde durch Mischprobe als 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-9,10-dihydro-anthracen (VII) erwiesen.

Oxydation des 1,2,3,4-Dibenz-9-phenyl-9,10-dihydro-anthracens (VII).

2 g wurden in der oben beschriebenen Weise der Chromsäureoxydation unterworfen. Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung der

[1]) Da sich diese Verbindung vom Phenanthren ableitet, ist es nach den Erfahrungen von Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 86 (1928), verständlich, daß sie gegen Lithium nicht unempfindlich ist. Sie addiert, wie wir feststellen konnten, neuerdings Lithium; das dunkelbraune Additionsprodukt lieferte bei der Hydrolyse eine Verbindung, die aus Propylalkohol in Prismen krystallisierte und bei 182° schmolz.

Reaktionsprodukte mit Soda ging o-Benzoyl-benzoesäure in Lösung; sie wurde nach dem Ausfällen in Phenyl-phtalazon (III) übergeführt und als solches identifiziert.

Die ätherische Lösung hinterließ beim Abdampfen einen roten Körper, der aus Propylalkohol umkrystallisiert wurde. Rote, verfilzte Nadeln, die nach Schmelzp. (206°) und Mischprobe Phenanthrenchinon waren. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 0,4 g, die an reiner o-Benzoxylbenzoesäure 0,3 g.

Verbindungen der Glucose mit Glycocoll-ester und mit Glycyl-glycin-ester;

von *Hans v. Euler* und *Karl Zeile.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem allg. chemischen Institut der Universität Stockholm.]

(Eingegangen am 4. Mai 1931.)

Die Reaktion zwischen Zuckern und Aminosäuren war bisher hauptsächlich mit physikalisch-chemischen Methoden untersucht und vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt aus bearbeitet worden.[1]) Das wesentliche Ergebnis der Untersuchung dieses Institutes war die Feststellung der Affinitätskonstanten K zwischen Glucose und Glycyl-Glycin bzw. Glycocoll, welche mit steigender Alkalinität von $p_H = 6—10{,}5$ stark (um etwa den 100fachen Betrag) zunimmt.

Versuche zur Isolierung der Kondensationsprodukte liegen nur vereinzelt vor. So beschrieben Irvine und Hynd[2]) ein Glucoseanilid und berichten auch über ein sehr labiles Kondensationsprodukt zwischen Glucose und Alanin. Erst in letzter Zeit wurde von Maurer[3]) ein Sarkosin-Glucosid gewonnen; letzteres allerdings nicht durch direkte Einwirkung der Kom-

[1]) Zusammenfassung der diesbezüglichen Literatur findet man bei Euler und Brunius, A. **467**, 201 (1928).

[2]) Soc. **95**, 1545 (1909) und **99**, 161 (1911).

[3]) B. **59**, 827 (1926).

ponenten, sondern auf dem Umweg über die Acetobromglucose. Zahlreicher sind die Verbindungen, die direkt aus Zuckern und aromatischen Aminen und andererseits aus Aldehyden mit Aminosäuren[1]) gewonnen wurden.[2])

Die Umsetzung von Acetobromglucose mit Silbersalzen hat E. Fischer und seine Mitarbeiter, besonders B. Helferich[3]), zu verschiedenen Stickstoffglucosiden geführt, namentlich solchen der Purinreihe. Neuerdings wurden Versuche mit dieser Methodik von Josephson[4]) aufgenommen, der in dieser Weise das Tetra-acetylglucosido-saccharin darstellte.

Unter den stickstoffhaltigen glucosidischen Abkömmlingen der Hexosen besitzen die Verbindungen zwischen Zuckerarten und Aminosäuren bzw. Zuckerarten und Peptiden besonderes Interesse, denn es ist anzunehmen, daß die Bindung der Zucker, besonders des Blutzuckers, an die Aminosäure-, ketten des Eiweißes in tierischen und pflanzlichen Organen eine nicht unwesentliche Rolle spielt, wenn auch die bisherigen Versuche solche Verbindungen nachzuweisen oder zu isolieren noch zu keinen befriedigenden Resultaten geführt hatten.

Im Zusammenhang mit den Kohlehydraten interessierte uns auch die Reaktionsweise ihrer Spaltprodukte mit Carbonylfunktion, wie z. B. der Brenztraubensäure und des Acetaldehyds, mit Aminosäuren, die nach den gewohnten Vorstellungen zu typischen Schiffschen Basen führt.

Zunächst wandten wir uns diesen einfachen Körpern zu. Kondensationsprodukte von aliphatischen Aldehyden mit Aminosäureestern sind namentlich durch das elegante Verfahren von Scheibler und Baumgarten[5]) leicht zugänglich geworden, welches den Umweg über die Blausäure-Anlagerungsprodukte (Cyanalkylaminosäureester) einschlägt. Auf diese Weise wurden von Scheibler und Neef[6]) das Na-Salz der

---

[1]) Siehe besonders: Gerngross, Bio. Z. **108**, 89 (1920). — Scheibler u. Baumgarten, B. **55**, 1358 (1922). — M. Bergmann u. Mitarbeiter, B. **58**, 1034 (1925).

[2]) Literatur siehe Bertho und Mitarbeiter, A. **485**, 127 (1931).

[3]) B. **47**, 210 (1914); ferner B. **47**, 1377 (1914).

[4]) B. **60**, 1822 (1927).

[5]) B. **55**, 1358 (1922).

[6]) B. **59**, 1500 (1926).

Schiffschen Base aus Acetaldehyd und Glycocoll erhalten, das auf andere Weise auch nach unseren Erfahrungen nicht zugänglich ist. Gelegentlich eines nach der Scheiblerschen Angabe ausgeführten Kondensationsversuches konnten wir das Chlorhydrat des als Zwischenprodukt auftretenden öligen Cyanäthyl-glycinesters in schön krystallisiertem Zustand gewinnen.

Vom Brenztraubensäure-äthylester ausgehend erhielten wir in Anlehnung an das obenerwähnte Verfahren in glatter Reaktion den Cyancarbäthoxyäthyl-glycinester, eine ölige Flüssigkeit, wie die Mehrzahl der Körper dieser Reihe.

Die Verseifung führte, wie zu erwarten war, zur Abspaltung der Blausäure und der Estergruppen. Das entstandene Di-Natriumsalz der Schiffschen Base aus Brenztraubensäure und Glycocoll wird sowohl durch Säuren als durch Basen leicht gespalten, und zwar weil die Komponenten mit diesen Elektrolyten Salze bilden. Bei einem Hydrierungsversuch mit Na-Amalgam, der die Stabilisierung der C-N-Bindung bezweckte, wurde Glycocoll abgespalten und konnte als Ester-chlorhydrat in etwa 30 Proc. Ausbeute isoliert werden. Bei der Wiederholung dieser Hydrierungsversuche muß also am isoelektrischen Punkt der Schiffschen Base gearbeitet werden.

Bei den Versuchen, welche die Kondensation von Hexosen mit Aminosäuren zum Ziel hatten, hielten wir uns zunächst an diejenigen Versuchsbedingungen, unter denen die Reaktion bisher durch Gleichgewichtsmessungen (Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung) festgestellt worden war; indessen waren Kondensationsprodukte zwischen Glucose bzw. Fructose mit Glycocoll aus wäßriger Lösung auch bei weitgehenden Veränderungen der Konzentrationen und der Versuchstemperatur nicht faßbar.

Davon ausgehend, daß Ausschluß von Wasser die Verhältnisse günstiger gestalten könnte, arbeiteten wir ohne Lösungsmittel und versuchten gleichzeitig, den störenden Einfluß der sauren Funktion der Aminosäure dadurch zu vermeiden, daß wir mit dem Glycinester arbeiteten. Bei Wasserbadtemperatur löst sich eine molare Glucosemenge in

Glycinester; entstehendes Reaktionswasser wird zweckmäßig durch aktiviertes Aluminium entfernt. Auf diese Weise erhält man das Kondensationsprodukt in schön krystallisiertem Zustand und in befriedigender Ausbeute.[1])

Was die Art der Bindung des Aminosäure-esters an den Zucker betrifft, so wird man dem Produkt aus den unten zu erörternden Gründen N-glucosidische Struktur zuschreiben können. In wäßriger Lösung ist das Glucosid instabil, was sich an der langsamen Änderung der ursprünglich negativen Drehung ([α] nach 7 Minuten = —26°) zu erkennen gibt. Wie die im experimentellen Teil angeführten Tabellen zeigen, nimmt die Spaltungsgeschwindigkeit mit zunehmender Acidität zu. Ebenso die Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der Dissoziationsprodukte. Schon bei p_H 6,8 ist nach Einstellung des Endzustandes nach 17 Stunden die Spaltung eine völlige; im alkalischen Gebiet ist sie noch unvollkommen.

Das Glucosid ist vergärbar, und zwar offenbar weil während der Einwirkung der Hefe die Abspaltung erfolgt. Die Gärungsgeschwindigkeit erwies sich demgemäß von derselben Größe wie die Glucosevergärung.

Mit methylalkoholischem Ammoniak ließ sich die Estergruppe in die Säureamid-Gruppe überführen; das Glycinamidglucosid ist beträchtlich schwerer in Alkohol löslich als das Esterglucosid und ähnelt darin stark dem von Maurer beschriebenen Sarkosin-amidglucosid.

Die Umsetzung von Glucose mit Aminosäureester versuchten wir auch auf den Glycylglycinester zu übertragen; indessen verläuft die Reaktion hier teilweise unter Bildung von Diketopiperazin; auch konnten wir aus der übrigen Reaktionsmasse ein krystallisiertes Produkt nicht fassen. Indessen führt hier der Umweg über die Acetobromglucose oder Tetra-acetylglucose zum Ziel. Nach den im experimentellen Teil näher beschriebenen Bedingungen erhält man durch Zusammenschmelzen von 1 Mol Acetobromglucose mit 2 Mol Glycylglycinester oder von molaren Mengen Tetra-acetyl-

[1]) Ein entsprechender Versuch mit Galaktose, die anscheinend träge reagiert, führte zu einem bis jetzt noch nicht krystallisierten Sirup.

glucose und Glycylglycinester das Glycylglycinester-tetraacetylglucosid in schön krystallisiertem Zustand. Die Tatsache, daß in diesem Fall das Bromatom und die Hydroxylgruppe völlig analog reagieren, spricht für die glucosidische Struktur der entstehenden Verbindung, und da auf diese Weise sich erneut die Neigung der lactonisierten Carbonylgruppe zeigte, mit Aminostickstoff unter Bildung von N-Glucosiden zu reagieren, wird man auch für das oben beschriebene Kondensationsprodukt von Glucose mit Glycinestern diese Struktur annehmen dürfen.

Ein scharfes Kriterium, das zwischen N-Glucosiden und Schiffschen Basen eine Entscheidung zu treffen gestatten würde, liegt bis jetzt überhaupt nicht vor. Jedenfalls ist die Stabilität der hier vorliegenden Verbindungen sehr viel geringer als die der Alkohol-Glucoside.

Die Verseifung des Glycylglycinester-tetraacetyl-glucosids mit methylalkoholischem Ammoniak führt zu einem in derben Prismen krystallisierenden Körper von Schmelzp. 90°, vermutlich dem Glycylglycinamidglucosid, von dem bis jetzt aber noch keine ausreichende Menge rein dargestellt werden konnte. Der Körper ist (im vorliegenden Reinheitszustand) sehr hygroskopisch; die Osazonprobe lieferte Glucosazon. Aus äußeren Gründen mußte diese Arbeit hier unterbrochen werden; weitere Mitteilung hoffen wir aber bald machen zu können.

Versuche.

N-Cyanäthyl-glycin-äthylester-chlorhydrat.

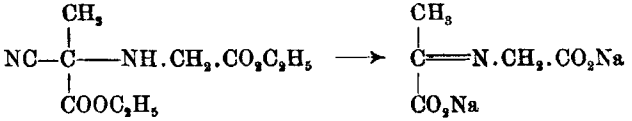
Die Verbindung wurde nach der von Scheibler und Neef[1]) gegebenen Vorschrift dargestellt. Zu der mit wasserfreiem Glaubersalz getrockneten ätherischen Lösung wurde ätherische Salzsäure gegeben, wobei das Chlorhydrat zunächst ölig ausfiel, beim Abkühlen und Reiben aber als Salz in makroskopischen Prismen krystallisierte. Es wurde aus wenig Alkohol unter Zugabe von viel Äther umkrystallisiert. Schmelzp. 100° (korr.) Die Substanz ist hygroskopisch.

4,492, 4,760 mg Subst. (bei 50° i. V. getrocknet): 7,295, 7,710 mg CO_2: 2,85, 2,94 mg H_2O. — 2,988, 2,714 mg Subst.: 0,350, 0,311 ccm N (22°, 765 mm). — 3,851, 3,733 mg Subst.: 0,703, 0,678 mg AgCl.

[1]) B. 59, 1506 (1926).

$C_7H_{13}O_2N_2Cl$	Ber.	C 43,62	H 6,81	N 14,55	Cl 18,90
	Gef.	„ 44,30	„ 7,10	„ 13,64	„ 18,26
		„ 44,19	„ 6,91	„ 13,35	„ 18,16

N-Cyancarbäthoxy-äthyl-glycinester und Di-Natriumsalz des N-(Carboxy-äthyliden)-glycins.



Zu einer Auflösung von 3,5 g Brenztraubensäureäthylester und 3,1 g Natriumbisulfit in möglichst wenig Wasser ließ man unter Eiskochsalzkühlung und Rühren 3,1 g Glycinäthylester zutropfen; die Lösung blieb eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und wurde hierauf mit einer konz. wäßrigen Lösung von 2 g Cyankalium versetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen, während dessen sich eine ölige Schicht abgeschieden hatte, wurde unter Aussalzen mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen hinterblieb der Ester als gelbliches Öl.

3 g des in wenig absolutem Alkohol gelösten Esters wurden mit einer Auflösung von 0,9 g Na (3 Mol) in absolutem Alkohol, dem 0,46 ccm Wasser (2 Mol) zugesetzt waren, versetzt, worauf alsbald das Di-Natriumsalz ausfiel und als dicker Brei die Flüssigkeit erfüllte. Es wurde abfiltriert und mit Alkohol–Äther gewaschen.

Die Substanz, ein schwachgelbes, hygroskopisches Pulver wurde bei 50° im Vakuum getrocknet.

4,979, 4,766 mg Subst.: 5,710, 5,495 mg CO_2, 1,48, 1,36 mg H_2O. — 3,152, 3,203 mg Subst.: 0,247, 0,255 ccm N (23°, 765 mm).

$C_5H_5O_4NNa_2$	Ber.	C 31,74	H 2,67	N 7,36	Na 24,35
	Gef.	„ 31,28	„ 3,33	„ 9,09	„ 21,03
		„ 31,45	„ 3,19	„ 9,24	„ 21,11

Die zu hoch gefundenen N-Werte und zu niedrig gefundenen Na-Werte lassen vermuten, daß die Blausäureabspaltung und Verseifung in der kurzen Zeit bis zum Ausfallen des Produktes nicht vollständig waren.

Hydrierungsversuche in absolutem Alkohol mit Na scheiterten an der Unlöslichkeit des Di-Natriumsalzes; bei einem Hydrierungsversuch mit Na-Amalgam (Ausführung nach Scheibler und Neef l. c.) wurde nur Glycocollesterchlorhydrat in etwa 30-proc. Ausbeute isoliert.

Kondensation von Glucose mit Glycin-äthylester.

10 g Glucose werden in einem weiten Reagensglas zusammen mit 1 Mol (5,7 g) Glycin-äthylester auf dem Wasserbad unter Umrühren so lange, etwa 15 Minuten, erwärmt, bis sich alle Glucose gelöst hat. Man nimmt die zähe Schmelze mit 150 ccm absolutem Alkohol auf und läßt nach Zugabe von 6 g mit Sublimat aktiviertem Aluminium (bereitet aus Aluminiumgrieß Kahlbaum) 2 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß stehen. In der Regel ist nach dieser Zeit die Wasserstoffentwicklung beendet. Nach dem Abnutschen vom Aluminiumhydratschlamm, der mit warmem absolutem Alkohol durchgewaschen wird, engt man das Filtrat im Vakuum bei 30° auf ein kleines Volumen ein. Durch Zusatz von so viel Aceton, daß eine weitere Acetonmenge keine Fällung mehr verursacht (etwa 200 ccm), werden Schmieren ausgefällt, von denen abfiltriert wird. Das Filtrat läßt man am besten im Vakuumexsiccator oder an einem warmen Ort verdunsten, wobei sich das Glycylester-glucosid in schönen Krystalldrusen ausscheidet. Wenn nahezu alles Lösungsmittel verdampft ist, wird abfiltriert und mit einer Mischung von 50 Proc. Alkohol und Aceton durchgewaschen. Ausbeute 3,5 g. Aus der sirupösen Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen krystallisierten Produktes gewinnen. Umkrystallisiert wird aus wenig warmem Alkohol, der im Vakuumexsiccator fast völlig abgesaugt und durch eine reichliche Menge Aceton ersetzt wird. Das Glucosid schmilzt bei 112° (korr.), ist löslich in Wasser (unter Zersetzung), in Alkohol, wenig in Aceton, nicht in Äther. Es hat einen ausgesprochen bittersüßen Geschmack. Die Osazonprobe ergibt Glucosazon.

5,540, 5,048 mg Subst. (bei 50° i. V. getrocknet): 9,815, 8,330 mg CO_2, 3,51, 3,31 mg H_2O. — 3,252, 3,603 mg Subst.: 0,152, 0,172 ccm N (22,5°, 23°, 767 mm).

$C_{10}H_{19}O_7N$	Ber.	C 45,26	H 7,23	N 5,29
	Gef.	„ 45,36, 45,08	„ 7,13, 7,35	„ 5,45, 5,55.

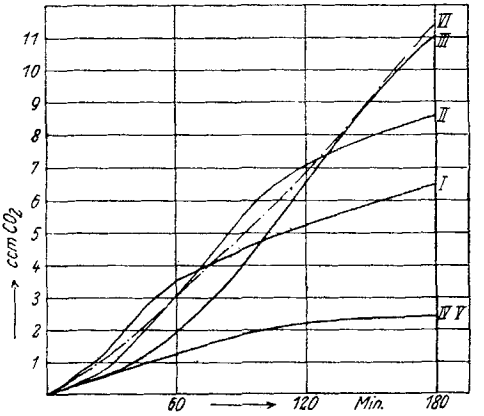
Vergärung des Glycinester-glucosides durch Oberhefe R bei 30°.

Hefensuspension: 2 g Trockenhefe in 10 ccm Phosphatpuffer, $p_H = 6{,}4$. In jeder Reaktionsmischung (Gesamtvolumen 2 ccm): 1 ccm

Hefensuspension + 0,1 ccm 5-proc. Na-Zymophosphatlösung zur Aufhebung der Induktion + 0,9 ccm Wasser, außerdem Substrat: Gefäß I 50, II 100, III 150 mg Glycinesterglucosid, Gefäß VI 100 mg Glucose.

Die Gefäße IV und V enthielten kein Substrat, um die Selbstgärung der Hefe zu messen.

Die Versuchsresultate sind in der Figur zusammengefaßt:



Vergärung von Glycinäthylester-N-glucosid durch Trockenoberhefe R.

Optische Drehung und Spaltung des Glycinäthylester-N-glucosids.

Abs. Alkohol: 0,2129 g Subst. in 5 ccm abs. Alkohol, bei 50° gelöst nach 40 Minuten. Drehung im 0,5 dm-Rohr: $-0{,}35°$ konstant; Temperatur 21°, daraus

$$[\alpha]^{21°}_{\text{Hg gelb}} = -\frac{0{,}35° \cdot 100}{0{,}2129 \cdot 20 \cdot 0{,}5} = -17{,}8°.$$

Dest. Wasser: 0,4014 g Subst. in 5 ccm Wasser, 0,5 dm-Rohr.

Zeit nach der Auflösung	Drehung	Zeit nach der Auflösung	Drehung
7′	−1,04°	24h	−0,80°
43′	−0,88	48h	+0,45
1h 10′	−0,81	68h 20′	+0,81
2h	−0,70	74h	+0,89
3h	−0,63	85h 30′	+1,00
4h 30′	−0,62	110h	+1,20
15h	−0,38	136h	+1,25

Für die Zeit 7′ nach der Auflösung errechnet sich

$$[\alpha]^{21^\circ}_{\text{Hg gelb}} = -\ 26^\circ.$$

$^n/_{10}$ NaOH: 0,1998 g Subst. in 10 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Drehung im 1 dm-Rohr alsbald nach der Auflösung und $3^1/_2$ Stunden später konstant: $-\ 0{,}35^\circ$, nach weiteren 12 Stunden: $-\ 0{,}20^\circ$.

$^m/_5$ Phosphatpuffer, p_H 9,18. 0,2040 g Subst. in 25 ccm $^m/_5$ sek. Phosphat, 2 dm-Rohr.

Zeit nach der Auflösung	Drehung
4′	$-0{,}37^\circ$
2^h 10′	$-0{,}25$
15^h	$+0{,}09$
23^h	$+0{,}20$
46^h 30′	$+0{,}37$
52^h	$+0{,}37$

Die der eingewogenen Glucosidmenge entsprechende Glucosemenge von 0,1383 g würde eine Drehung von $+\ 0{,}58^\circ$ hervorrufen. Die Spaltung ist also unvollständig.

$^m/_5$ Phosphatpuffer, p_H 6,84. 0,2016 g Subst. in 25 ccm $^m/_5$ Phosphatmischung, 2 dm-Rohr.

Zeit nach der Auflösung	Drehung
6′	$-0{,}25^\circ$
2^h	$+0{,}10$
17^h 30′	$+0{,}52$
25^h	$+0{,}57$
48^h	$+0{,}57$

Die der eingewogenen Glucosidmenge entsprechende Glucosemenge von 0,1363 g erzeugt eine Drehung von $+\ 0{,}57^\circ$. Mit dem beobachteten Endwert $+\ 0{,}57^\circ$ ist also die Spaltung des Glucosids vollständig.

$^m/_5$ Phosphatpuffer, p_H 4,43. 0,2194 g Subst. in 25 ccm $^m/_5$ prim. Phosphat, 2 dm-Rohr.

Zeit nach der Auflösung	Drehung	Zeit nach der Auflösung	Drehung
5′	$+0{,}13^\circ$	41′	$+0{,}50^\circ$
6′	$+0{,}15$	1^h 3′	$+0{,}57$
8′	$+0{,}20$	1^h 30′	$+0{,}57$
17′	$+0{,}33$	2^h 30′	$+0{,}61$
29′	$+0{,}45$	18^h	$+0{,}61$

Die eingewogenen 0,2194 g Glucosid entsprechen 0,1425 g Glucose, die eine Drehung von + 0,59° hervorrufen würden. Spaltung vollständig.

$^{n}/_{10}$ HCl, 0,2083 g Subst. in 10 ccm 0,1019 n-HCl, 1 dm-Rohr.

Zeit nach der Auflösung	Drehung	Zeit nach der Auflösung	Drehung
4′	+0,09°	20′	+0,65°
7′	+0,30	25′	+0,67
9′	+0,45	50′	+0,73
14′	+0,60	14h	+0,74

Die entsprechende Glucosemenge von 0,1413 g erzeugt eine Drehung von +0,74°.

0,1963 g Subst. in 25 ccm 0,1019 n-HCl, 4 dm-Rohr.

Zeit nach der Auflösung	Drehung	Zeit nach der Auflösung	Drehung
5′	−0,01°	51′	+0,81°
14′	+0,31	66′	+0,92
20′	+0,40	71′	+0,97
31′	+0,55	79′	+1,00
42′	+0,71	3h 45′	+1,10
46′	+0,75	15h	+1,10

Die entsprechende Glucosemenge von 0,1333 g erzeugt eine Drehung von + 1,12°.

Glycinamid-glucosid.

1 g des Glycinester-glucosids wird in 20 ccm trockenem Methylalkohol gelöst; die Lösung wird bei 0° mit über BaO getrocknetem Ammoniak gesättigt. Nach etwa 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur werden Ammoniak und Methylalkohol im Vakuum verjagt (25°), der zurückbleibende Sirup mit warmem Essigester ausgezogen und mit etwa 20 ccm absolutem Alkohol übergossen. Nach einigem Stehen erstarrt der Sirup krystallin. Umkrystallisiert wird aus Pyridin–Alkohol. Derbe Prismen vom Schmelzp. 140° (korr.). Löslich in Wasser, mäßig löslich in heißem Pyridin, wenig löslich in Alkohol.

5,000, 4,980 mg Subst. (bei 50° im Hochvakuum getrocknet): 7,500, 7,440 mg CO_2, 3,05, 3,08 mg H_2O. — 3,046, 2,892 mg Subst.: 0,321, 0,306 ccm N (22°, 759 mm).

$C_8H_{16}O_6N_2$	Ber.	C 40,65	H 6,83	N 11,83
	Gef.	„ 40,91	„ 6,84	„ 12,17
		„ 40,76	„ 6,92	„ 12,23

Optische Drehung: 0,1107 g Subst. in 10 ccm Wasser, 1 dm-Rohr, Temperatur 21°. Drehung — 0,25,

$$[\alpha]^{21°}_{Hg\ gelb} = -22{,}6°.$$

(Glycylglycin-äthylester)-tetraacetyl-glucosid.

0,225 g Glycylglycin-äthylester werden in einem Reagenzglas über freier Flamme vorsichtig zum Schmelzen gebracht; in die Schmelze werden bei der Temperatur des kochenden Wasserbades 0,25 g Acetobromglucose auf einmal eingetragen, worauf bei 50° die Lösung der Acetobromglucose unter Umrühren vervollständigt wird. Die Schmelze soll sich nicht mehr als bis dunkelgelb verfärben, nötigenfalls wird kurz abgekühlt. Steigt die Temperatur zu hoch, so tritt eine momentane Dunkelbraunfärbung der Masse ein, die zu vermeiden ist. Nach erfolgter Lösung wird in Eiswasser sofort abgekühlt. Es empfiehlt sich, nicht größere Ansätze zu verarbeiten, da die Gefahr, daß die Reaktion an gewissen Stellen der Schmelze schon zur Dunkelfärbung geführt hat, während Acetobromglucose noch teilweise ungelöst ist, zu groß ist. Die einzelnen Ansätze werden mit je 5 ccm Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren einen Tag stehen gelassen. Dabei erstarrt die Schmelze krystallin. Nach dem Absaugen und Durchwaschen mit Wasser wird auf Filtrierpapier getrocknet. Ausbeute aus 4,5 g Glycylglycinester 1,6 g Kondensationsprodukt. Umkrystallisiert aus Alkohol erhält man den Körper in derben 6eckigen Platten vom Schmelzp. 140° (korr.). Der Körper ist sehr schwer löslich in Wasser, mäßig in kaltem, leicht in heißem Alkohol, leicht in Chloroform.

5,090, 5,269 mg Subst. (bei 50° im Hochvakuum getrocknet): 9,060, 9,395 mg CO_2, 2,89, 2,97 mg H_2O. — 3,040, 3,418 mg Subst.: 0,155, 0,174 ccm N (22,5°, 23,0°, 752 mm).

$C_{20}H_{32}O_{12}N_2$	Ber.	C 48,90	H 6,17	N 5,71
	Gef.	„ 48,93	„ 6,40	„ 5,83
		„ 48,83	„ 6,33	„ 5,81.

Optische Drehung: 0,5926 g Subst. in 10 ccm Chloroform, 1 dm-Rohr. Drehung: $-0{,}12^0$,

$$[\alpha]^{21^0}_{\text{Hg gelb}} = -2{,}03^0.$$

Das Glucosid kann auf eine der eben beschriebenen ganz analoge Weise auch aus Tetraacetylglucose gewonnen werden. Identifizierung durch Schmelz- und Mischschmelzpunkt.

Studien über die katalytische Wirkung des Mangans bei der Oxydation von Hydrochinon;

von *Ernst A. Sym.*

Mit 5 Figuren im Text.

[Aus dem biochemischen Institut der Universität Stockholm.]

(Eingelaufen am 4. Mai 1931.)

Durch die Arbeiten von G. Bertrand[1]) sowie von H. v. Euler und I. Bolin[2]) sind die Mangansalze als Katalysatoren der Hydrochinonoxydation studiert worden, und zwar zunächst im Anschluß an die Entdeckung Bertrands, daß die Rhus-Laccase Mangan enthält. Es wurden einige Gesetzmäßigkeiten bezüglich der Manganwirkung gefunden, aber man hatte damals die Konstanz der Wasserstoffionen-Konzentration nicht genügend berücksichtigt und experimentell gewährleistet, da die erforderlichen Methoden zu dieser Zeit nicht genügend ausgearbeitet waren.

Im Jahre 1928 führten Euler und Brunius[3]) eine kinetische Untersuchung über die Hydrochinon-Oxydation bei verschiedenen Aciditäten, und zwar in schwach alkalischer Lösung ($p_H = 7{,}08-8{,}16$)

---

[1]) Bl. (3) **17**, 619 u. 753 (1897). — A. ch. (7) **12**, 1 (1897). — Vgl. auch Bertrand, Les Oxydases, Conférance Soc. Chim. Paris (1903).

[2]) Ph. Ch. **69**, 187 (1909).

[3]) Ph. Ch., Abt. A, Haber-Band (1929).

aus und fanden, daß für die Oxydation des Hydrochinons zu Chinon die doppelt geladenen Hydrochinon-Anionen reaktionsvermittelnd sind. In Rücksicht auf die Untersuchung von La Mer und Rideal[1]) wurde untersucht, ob sich dabei Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt anreichert, wofür aber unter den dort verwendeten Versuchsbedingungen keine Anhaltspunkte erhalten werden konnten.

Unter den Arbeiten der Wielandschen Schule über die Dehydrierungsvorgänge sind in der letzten Zeit bemerkenswerte Untersuchungen über die Einwirkung teils von Schwermetallverbindungen, teils von Enzymen bei der Autooxydation des Hydrochinons ausgeführt worden.

Wieland und Franke[2]) konnten zeigen, daß die Autooxydation im untersuchten p_H-Bereiche ($p_H = 3-6$) sowohl von Fe^{II} als auch von Fe^{III} kräftig aktiviert wird, und zwar am stärksten durch Fe^{II}. Es wurde auch eine hemmende Einwirkung von Chinon beobachtet, ein Befund, der für die vorliegende Arbeit von Interesse ist.

Wieland und Lawson[3]) prüften die Einwirkung der Succindehydrase des Muskels bei der Autooxydation von Hydrochinon und konnten auch hier den Nachweis bringen, daß zugesetztes Chinon von einem deutlich hemmenden Einfluß ist.

Bei den Versuchen von Euler und Brunius waren Schwermetallsalze nicht zugesetzt worden. Der Umstand, daß KCN in alkalischen Hydrochinonlösungen bei diesen Versuchen keine Hemmung erkennen ließ, sprach dafür, daß Eisenspuren an den erwähnten Autooxydations-Vorgängen nicht beteiligt waren. Es war dann in erster Linie an Manganspuren zu denken, wenn auch damit die Reihe der in kleinen Konzentrationen wirksamen Metallsalze keineswegs erschöpft ist (oxydationskatalytisch wirksame einfache oder hochmolekulare Metallkomplexe sind ja, wie durch die Arbeiten von Bertrand, ferner besonders durch Warburg, Keilin und Wieland gezeigt worden ist, in vieler Hinsicht von hoher biologischer Bedeutung).

Es soll in dieser Arbeit versucht werden, über den Mechanismus der Phenoloxydation, speziell über die homogene Oxydationskatalyse des Hydrochinons weitere Anhaltspunkte zu gewinnen.

Zur Methodik.

Für die quantitative Verfolgung der Phenoloxydation kommen im wesentlichen zwei Methoden in Betracht: Die Messung des verbrauchten Sauerstoffes etwa mit einem Barcroftapparat oder einer entsprechenden Anordnung; in dieser Weise haben Euler und Bolin die Oxydation Guajakol-

---

[1]) Am. Soc. **46**, 223 (1924). [2]) A. **464**, 101 (1928).
[3]) A. **485**, 193 (1931).

Guajakochinon kinetisch studiert.[1]) Oder die Titration des gebildeten Chinons mit Titantrichlorid und Ammoniumeisenalaun, nach Knecht und Hibbert. Letzteres Verfahren hat sich bei den Versuchen von Euler und Brunius gut bewährt. Den in dieser Arbeit verwendeten Apparat zum Durchleiten von Luft bzw. Sauerstoff durch die Hydrochinonlösung habe ich beim Arbeiten mit 2 Atmosphären Druck in folgender Weise modifiziert:

Der Glastrichter wurde mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch eine dieser Bohrungen wurde die Verbindung mit einem Quecksilbermanometer hergestellt. Die zweite Bohrung enthielt ein Hahnrohr, durch welches der O_2-Strom aus dem Trichter entweichen konnte. Der Überdruck wurde durch Einstellung des Ventils an der Sauerstoffbombe und durch entsprechende Öffnung des Hahnrohres geregelt. In das Hahnrohr wurde vor der Reaktion ein Kupferdraht eingeführt, an dessen unterer Umbiegung ein kleines mit Hydrochinonlösung gefülltes Glasgefäß aufgehängt wurde.

Nach dem Herausziehen des Drahtes aus dem Hahnrohr fiel das gefüllte Gefäß in die Reaktionsflüssigkeit: Es erfolgte eine Vermischung der Lösungen. Danach wurde schnell der Überdruck eingestellt und die Stoppuhr in Bewegung gesetzt.

Bei den meisten Versuchen wurde nur die Anfangesgeschwindigkeit berücksichtigt. Selten wurde eine 10-proc. Oxydation der Anfangskonzentration des Hydrochinons überschritten. Außerdem wurde vermieden, den Reaktionsverlauf so weit zu führen, daß Chinhydron ausgefallen wäre. Somit wurde die Homogenität des Reaktionsmediums während der Reaktion nicht gestört.

Das Gesamtvolumen der Reaktionsmischung betrug wie bei den Versuchen von Euler und Brunius immer 40 ccm.

1. Vorversuche.

Einfluß des Mn in Konzentration von 4.10^{-4} mol. auf die Anfangsreaktion der Hydrochinonoxydation bei verschiedenen p_H.

Zur Reaktion wurden 20 ccm Phosphatpufferlösung (0,05 mol.), dann 10 ccm Mangansulfatlösung (16.10^{-4} mol.) und 10 ccm Hydrochinon

[1]) Als weitere Substrate zum Studium der Katalysatoren der Phenoloxydation einschließlich der Laccasen hat schon Bertrand eine Reihe von Stoffen angeführt, welche mit verschiedener Geschwindigkeit oxydiert werden. Besonders geeignet sind: Pyrogallol, das zu Purpurogallin oxydiert wird, dessen Konstitution neuerdings durch Willstätter aufgeklärt wurde. Ferner sind aromatische Oxyamine, Diamine und Triamine und Oxyflavone verwendbar (angewandt von K. Shibata und Mitarbeitern, Acta Phytochim. 4, 1929).

„Merck" (0,4 mol.) angewandt. Bei den Versuchen ohne $MnSO_4$ wurden statt der Mangansulfatlösung 10 ccm H_2O zugegeben.

Tabelle 1.

Konzentrationen in der Reaktionsmischung: Pufferlösung = 0,025 mol. $MnSO_4 = 4.10^{-4}$ mol. Hydrochinon = 0,1 mol. Reaktionsdauer 5 Minuten. Temperatur = 20°.

p_H	$MnSO_4$-Konz. in 10^{-4} Mol.	Entst. Chinon in mg	Proc. der Oxydation	$\frac{V_{Mn} - V}{V}$ [1]
6,93	—	1,6	0,37	5,2
6,93	4	10,0	2,3	
7,03	—	1,5	0,35	6,3
7,03	4	11,0	2,5	
7,27	—	4,7	1,1	2,3
7,27	4	15,7	3,6	
7,66	—	20,0	4,6	0,25
7,66	4	25,1	5,8	

Der Aktivierungskoeffizient in bezug auf die Autooxydation ist der Quotient der Differenz der Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktionen mit und ohne Mn-Zusatz durch die Reaktionsanfangsgeschwindigkeit ohne Mn-Zusatz bei einem bestimmten p_H. Aus demselben (letzte Kolonne) ersieht man, daß der beste p_H-Bereich zur Untersuchung der Manganwirkung im Gebiete vom $p_H = 7$ liegt, denn bei der entsprechenden Wasserstoffionenkonzentration ist die Autooxydation im Verhältnis zur katalytischen Wirkung des Mangans klein. Die weiteren Versuche wurden deshalb innerhalb möglichst enger Grenzen um diesen Wert ausgeführt. Die Procente der Oxydation wurden immer angeführt, um Auskunft darüber zu geben, ob die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit als eine Anfangsreaktionsgeschwindigkeit betrachtet werden kann.

Der zeitliche Verlauf der Reaktion bei $p_H = 7{,}04$.

Es wurden zum Vergleich drei Reaktionen ausgeführt: 1. ohne Mangansulfatzusatz, 2. bei Anwesenheit von $MnSO_4$, 3. mit $MnSO_4$- und Chinonzusatz, um die Einwirkung des Reaktionsproduktes zu beobachten.

Der Reaktionsverlauf ist graphisch dargestellt in Fig. 1. Aus diesen Kurven ist zu ersehen, daß die Autooxydation

[1]) Aktivierungskoeffizient.

Tabelle 2.

Konzentrationen in der Reaktionsmischung: Pufferlösung = 0,025 mol. Hydrochinon = 0,1 mol.

Min.	$MnSO_4$-Konz. in 10^{-4} Mol.	Chinonzusatz in 10^{-4} Mol.	Entstandenes Chinon in mg	Durch Mn-Katalyse entstandenes Chinon in mg	Procente[1]) der gesamten Oxydation
10	—	—	3,1	—	0,7
20	—	—	6,1	—	1,4
30	—	—	9,0	—	2,1
2,5	4	—	6,4	5,6	1,5
5	4	—	11,0	9,5	2,5
10	4	—	17,2	14,1	4,0
15	4	—	20,1	15,5	4,6
30	4	—	31,8	22,8	7,3
5	4	20	6,0	4,5	1,4
10	4	20	11,8	8,7	2,7
15	4	20	16,5	11,9	3,8

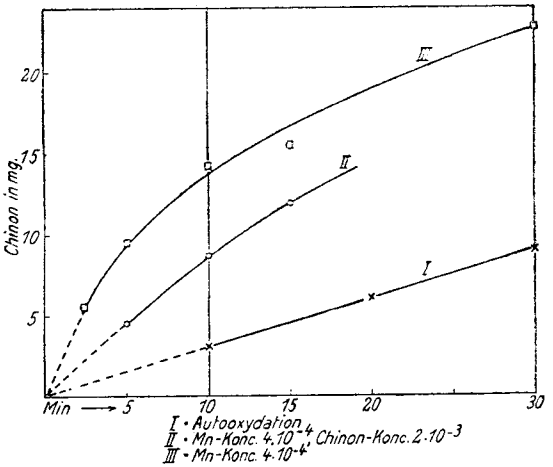


Fig. 1. Der zeitliche Verlauf der Reaktionen bei $p_H = 7{,}04$. Bei II und III wurden die Autoxydationswerte abgezogen.

proportional mit der Zeit abläuft, was mit den Beobachtungen von H. v. Euler und E. Brunius[2]) übereinstimmt. Dies

[1]) D. h. Procente sowohl durch spontane Autooxydation als auch durch Mangankatalyse oxydierten Hydrochinons. [2]) a. a. O.

zeigt, daß das entstandene Chinon keinen hemmenden Einfluß auf die Autooxydation ausübt, was auch *die späteren Versuche bekräftigen*. Zweitens, daß die katalytische Mn-Wirkung während der Reaktion abklingt. Drittens erkennt man, daß Chinonzugabe die Mn-Wirkung stark hemmt (Kurve II).

Unter der katalytischen Mn-Wirkung versteht man die Differenz zwischen der gesamten entstandenen Chinonmenge in Gegenwart von Mangan und der durch Autooxydation entstandenen. (Die Autooxydation im Gebiete von p_H 7 beträgt in der angewandten Reaktionsmischung 0,3 mg Chinon pro Minute.)

II. Hauptversuche.

Reaktionsanfangsgeschwindigkeit bei verschiedenen $MnSO_4$-Konzentrationen und bei verschiedenen O_2-Drucken.

Bei folgenden Versuchen wurden gewisse Chinonmengen vor der Reaktion zum Reaktionsgemisch zugesetzt, da, wie aus dem 2. Vorversuch hervorgeht, die Reaktionskurve bei Chinonzugabe am Anfang ziemlich geradlinig verläuft, also zu Vergleichszwecken geeignet ist. In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von Mangansulfatkonzentrationen bei 1 und 2 Atmosphären O_2-Druck zusammengestellt.

Tabelle 3.

Konzentrationen in der Lösung: Puffer = 0,025 mol. Hydrochinon = 0,08 mol. Chinon am Anfang der Reaktion = 24.10^{-4} mol. p_H = 7,06. Reaktionsdauer = 12 Minuten. Barometerstand = 762 mm Hg. Temperatur = 20°.

$MnSO_4$-Konz. in Mol/Liter.10^{-4}	O_2-Druck in Atmosphären	Entst. Chinon in mg	Durch Mn-Katalyse entst. Chinon in mg	Procente der gesamten Oxydation
0	1	2,9	—	0,8
0	2	6,0	—	1,7
0,5	1	4,2	1,3	1,2
0,5	2	9,5	3,5	2,7
1	1	5,3	2,4	1,5
1	2	11,5	5,5	3,3
2	1	8,0	5,1	2,3
2	2	15,2	9,2	4,4
4	1	12,1	9,2	3,5
4	2	21,6	15,6	6,2

Die Zahlenverhältnisse sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Aus der Tabelle ist zu entnehmen:

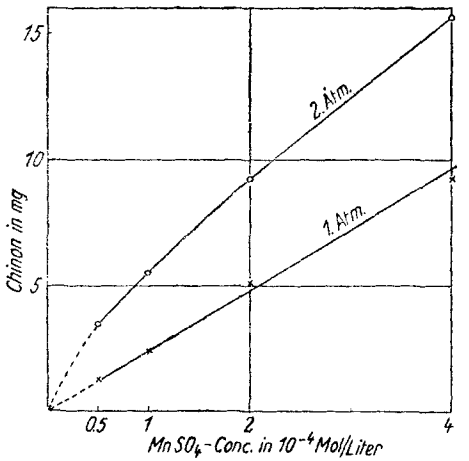


Fig. 2. Anfangsgeschwindigkeiten bei verschiedenen $MnSO_4$-Konzentrationen, bei 1 und 2 Atm.-O_2-Druck nach Abzug der Autooxydationswerte. $p_H = 7{,}06$.

1. Daß bei der angewandten Hydrochinonkonzentration die Anfangsgeschwindigkeit der durch die Mn-Katalyse hervorgerufenen Reaktion zur $MnSO_4$-Konzentration ziemlich proportional ist (soweit das Phosphat der Pufferlösung nicht eine Ausfällung von Mn-Phosphat erzeugt, was z. B. bei einer $MnSO_4$-Konzentration von 8.10^{-4} der Fall ist und deshalb hier nicht angegeben wurde).

2. Daß sowohl die Autooxydation als auch die katalytische Oxydation mit dem O_2-Druck wachsen. Dies letztere stimmt für die Autooxydation mit den Beobachtungen von H. v. Euler und E. Brunius[1]) überein. Diese Autoren fanden für Luft von 1 Atmosphäre Druck eine Oxydationsgeschwindigkeit, die etwa $^1/_5$ der bei Verwendung von O_2 bei demselben Druck erhaltenen war.

Die Druckeinwirkung wurde auch bei höherer Hydrochinonkonzentration (0,32 mol.) untersucht und hier wurden dieselben Verhältnisse gefunden, was folgende Tabelle zeigt.

[1]) a. a. O.

Tabelle 4.

Puffer = 0,025 mol. Hydrochinon = 0,32 mol. Chinon vor der Reaktion 24.10^{-4} mol. $p_H = 6{,}98$. Reaktionsdauer = 12 Minuten. Temperatur = 19,5°. Barometerstand = 763 mm Hg.

Konz. von $MnSO_4$ in Mol/Liter 10^{-4}	O_2-Druck in Atmosphären	Entst. Chinon in mg	Durch Katalyse entst. Chinon in mg	Procente der gesamten Oxydation
0	1	6,6	—	0,48
0	2	12,7	—	0,92
0,5	1	8,7	2,1	0,63
0,5	2	17,9	5,2	1,30

Daraus ersieht man, daß auch bei größerer Konzentration von Hydrochinon und bei sehr kleiner von $MnSO_4$ der Einfluß der O_2-Konzentration ähnlich ist wie in Tab. 3.

Anfangsgeschwindigkeit der Hydrochinonoxydation bei gleichzeitiger Variation von Mangansulfat- und Hydrochinonkonzentration.

Tabelle 5.

Puffer = 0,025 mol. Chinon am Anfang der Reaktion = 24.10^{-4} mol. $p_H = 6{,}98$. Temperatur = 20°. Reaktionsdauer: 12 Minuten. O_2-Druck: 1 Atmosphäre.

$MnSO_4$-Konz. in Mol/Liter.10^{-4}	Hydrochinonkonzentration in Mol/Liter	Entst. Chinon in mg	Durch Katalyse entst. Chinon in mg	Procente der Oxydation
0	0,08	1,8	—	0,5
0	0,16	3,3	—	0,5
0	0,32	6,6	—	0,5
1	0,08	3,8	2,0	1,1
1	0,16	7,2	3,9	1,0
1	0,32	12,7	6,1	0,9
2	0,08	6,5	4,7	1,9
2	0,16	9,5	6,2	1,4
2	0,32	16,5	9,9	1,2
4	0,08	10,5	8,7	3,0
4	0,16	13,7	10,4	2,0
4	0,32	21,1	14,5	1,5

Zu dieser Tabelle findet sich eine entsprechende graphische Darstellung in Fig. 3. — In dem angewandten Bereiche der

Hydrochinonkonzentrationen ist ein Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit sowohl mit der $MnSO_4$- als auch mit der Hydrochinonkonzentration zu erkennen.

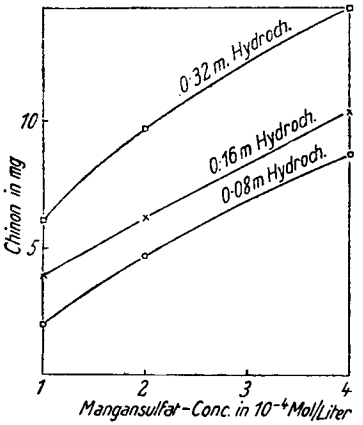


Fig. 3. Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Mangansulfat- und Hydrochinonkonzentrationen nach Abzug der Autooxydationswerte. $p_H = 6{,}98$. Reaktionsdauer: 12 Min.

Wenn eine intermediäre reaktionsvermittelnde Mn-Sauerstoff-Verbindung vorhanden wäre, welche den Sauerstoff in aktive Form überführte, so könnte man vermuten, daß bei kleinen Mangankonzentrationen, wo die Mengen vollständig mit Sauerstoff verbunden wären, die Vergrößerung des O_2-Druckes auf die Oxydationsgeschwindigkeit keinen besonderen Einfluß habe. Dies ist aber nicht der Fall, wie Tab. 3 und besonders 4 es zeigen.

Hingegen ist mit der Zunahme der Hydrochinonkonzentration überall eine viel stärkere Abweichung von der Proportionalität zwischen der Hydrochinonkonzentration und der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu verzeichnen, als bei der Zunahme des O_2-Druckes.

Schon aus den bisher ausgeführten Versuchen könnte man daher mehr zur Annahme geneigt sein, daß die reaktionsbestimmende Verbindung nicht eine Mangan-Sauerstoff-, sondern eine Hydrochinon-Mangan-Verbindung ist.

Bei den weiteren Untersuchungen handelte es sich deshalb um die kinetische Feststellung einer eventuellen Affinitätskonstante der Verbindung Katalysator-Substrat. Zu diesem Zwecke wurden die Konzentrationen von Hydrochinon und $MnSO_4$ so gewählt, daß sich eine Aktivitäts-p_S-Kurve ergibt (p_S = negativer Logarithmus der Substratkonzentration); dabei mußte der hemmende Einfluß des Oxydationsproduktes — des Chinons — soweit wie möglich ausgeschaltet werden. Die Reaktionsdauer wurde deshalb auf 3 Minuten verkürzt,

was nach dem zweiten Vorversuch noch eine annähernde Proportionalität zwischen der entstandenen Chinonmenge und der Zeit gibt. Der Einfluß der Konzentrationsänderung von Hydrochinon während der Reaktion kommt hier, wie in allen anderen Versuchen, nicht in Betracht (denn nur in einigen Fällen überschreitet die entstandene Chinonmenge 10 Proc. der Anfangshydrochinonkonzentration).

In der folgenden Tabelle sind die Resultate eines Versuches zusammengestellt, welche die Wiedergabe einer Aktivitäts-p_s-Kurve gestatten.

Tabelle 6.

Puffer = 0,025 mol. Mangansulfat = 4.10^{-4} mol. Keine Chinonzugabe. p_H = 6,98. Reaktionsdauer = 3 Minuten. Temperatur = 20,5°.

Hydrochinon-konzentration in Mol/Liter	Entst. Chinon in mg	Durch Mn-Katalyse entst. Chinon in mg	Logarithmen der Hydro-chinonkonz.	9 [Hydroch.] / [Hydro-chinon] + K
0,002	0,6	0,6	−2,70	0,3
0,02	2,1	2,0	−1,70	2,1
0,04	3,3	3,1	−1,40	3,4
0,08	5,4	5,0	−1,10	4,9
0,16	9,0	8,2	−0,81	6,4
0,32	9,8	8,2	−0,51	7,5

Die Menge Chinon, welche während der Reaktion durch Autooxydation entstanden ist, wurde nach der Tab. 5 für 3 Minuten berechnet und von der gesamten Chinonzunahme in Abzug gebracht.

Die Aktivitätskurve zur graphischen Bestimmung der Dissoziationskonstanten der Manganhydrochinonverbindung K_1 ist in Fig. 4 dargestellt. Auf der Abszisse sind die Logarithmen der Anfangskonzentrationen des Hydrochinons aufgetragen, auf der Ordinate die Chinonmenge in Milligramm, welche in der gesamten Reaktionsmischung in 3 Minuten entstanden ist. Aus dem Verlauf der Kurve wird als Maximalwert der Ordinate die Größe 9,0 bestimmt. Der Ordinate von der halben Größe des Maximalwertes, d. h. 4,5 entspricht die Abszisse −1,18. Also $\log K_1 = -1{,}18$, $K_1 = 0{,}066$. Die entsprechende Formel zur kinetischen Fassung einer Dissoziationskonstanten der Verbindung Substrat–Katalysator

lautet: $v = k \frac{[S]}{[S] + K_1}$, wobei v = Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion, $[S]$ = die Konzentration von Substrat und k = eine Konstante (hier 9) bedeuten. Diese Formel wurde von L. Michaelis und M. L. Menten[1]) in die enzymatische Kinetik eingeführt. In der 5. Kolonne der Tab. 6 sind die entsprechenden Anfangsgeschwindigkeiten der katalytisch entstandenen Chinonmengen in Milligramm nach der Formel berechnet. Die Übereinstimmung mit der Kolonne 3 ist zwar nicht groß, besonders bei der Hydrochinonkonzentration

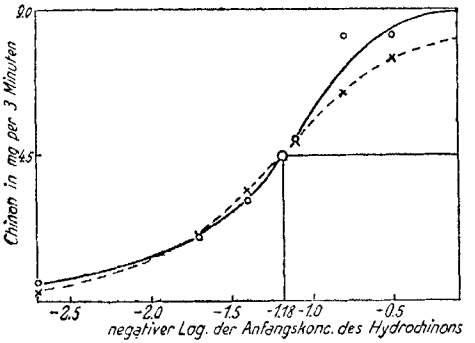


Fig. 4. Aktivitätskurve. $p_H = 6{,}98$.
Ausgezogene Kurve: ermittelte Anfangsgeschwindigkeit.
Gestrichelte „ : berechnete „

von 0,16 Moll, aber bei Berücksichtigung der schweren Bestimmbarkeit der entstandenen kleinen Mengen von Chinon (große Versuchsfehler) und der ohnehin approximativen Berechnung von K_1, für unsere Vergleichszwecke eine genügende. Also die Affinitätskonstante der Manganhydrochinonverbindung (der reziproke Wert von K_1) $= \frac{[\text{Hydroch.-Mn}]}{[\text{Hydroch.}]\,[\text{Mn}]} = 15{,}1$ abgerundet $= 15$.

Des weiteren wurde versucht, durch die Löslichkeitsmethode Anhaltspunkte über eine Mangan-Hydrochinon-Verbindung zu erhalten, um eine solche Verbindung mit der kinetisch ermittelten zu vergleichen.

---

[1]) Biochem. Z. **49**, 333 (1913).

Es muß jedoch hervorgehoben werden, daß diese Verbindung mit der kinetisch bestimmten nicht identisch zu sein braucht, denn es könnten mehrere verschiedene Verbindungen von Hydrochinon mit Mangan existieren, die wahrscheinlich bei der Löslichkeitsbestimmungsmethode in Erscheinung treten.

Da zu einer analytischen Mn-Bestimmung die Mn-Konzentrationen in vorherigen Versuchen zu klein waren, und da außerdem die dort angewandte Pufferlösung nicht gestattet, eine größere Konzentration von $MnSO_4$ anzuwenden, so konnte man beim Aufsuchen der Verbindung Mn-Hydrochinon nicht mit Pufferlösung arbeiten.

Die Methode zur Bestimmung der Affinitätskonstanten beruht auf der Ermittlung der Löslichkeit von $Mn(OH)_2$-Suspensionen in den Hydrochinon-, Chinon- und Chinhydronlösungen, und zwar wurde die Löslichkeit teils gravimetrisch, teils interferometrisch bestimmt.

Bei diesen Versuchen sind zwar die Verhältnisse nicht dieselben wie in den vorherigen, kinetischen Versuchen, denn es sind hier keine Pufferlösungs- und SO_4-Ionen anwesend, jedoch scheint der Vergleich — wenn auch sehr approximativ — einer in solchen Verhältnissen gefundenen Affinitätskonstanten mit der kinetisch bestimmten von Wert zu sein. Übrigens wurden später auch kinetische Versuche in Systemen ohne Puffer und SO_4-Ionen durchgeführt.

Die $Mn(OH)_2$-Suspension wurde auf folgende Weise bereitet:

Zu 200 ccm einer 0,05 m-Lösung von $MnSO_4$, die durch Kochen von Luft befreit wurde, wurden 60 ccm 0,3 n-NaOH zugesetzt. Sowohl durch die Natronlauge als auch durch die später mittels Vermischung der Lösungen bereitete Suspension wurde ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Zu der $MnSO_4$-Lösung wurde deshalb nicht die äquivalente Menge von NaOH zugegeben, weil die Alkalität die Oxydation von $Mn(OH)_2$ beschleunigt. Die von Salzen befreite Suspension erhielt man durch vierfaches Auswaschen der Suspension mit ausgekochtem Wasser und Zentrifugieren. Von dem zuletzt in der Zentrifuge abgesetzten Manganhydroxyd bereitete man eine Suspension in 100 ccm H_2O. Vor dem Gebrauch wurde die Suspension stark aufgeschüttelt.

20 ccm dieser Suspension wurden mit 20 ccm 0,4 m-Hydrochinonlösung vermischt und dann die so hergestellte Suspension stark mit der Hand 2,5 Minuten lang geschüttelt. Nach erfolgtem Filtrieren wurden

20 ccm des Filtrats auf Mangan untersucht. Nach dem 2,5 Minuten langen Schütteln war selbstverständlich kein Gleichgewicht zu erreichen, jedoch durfte das Schütteln nicht länger ausgedehnt werden, denn die Hydrochinonoxydation würde merkliche Beträge erreichen und die dabei entstehenden Chinhydronkrystalle würden zu viel Mangan mitnehmen, wie später gezeigt wird.

Um den Einfluß der Schüttelzeit festzustellen, wurde das gelöste $Mn(OH)_2$ nach einem 0,5 und einem 2,5 Minuten langen Schütteln bestimmt. Die Differenzen der gelösten Mn-Mengen in den zwei Schüttelzeiten sind verhältnismäßig nicht groß, wie wir später sehen werden. Auch in den später angestellten kinetischen Versuchen mit Manganhydroxyd war gewöhnlich eine ziemlich schnelle Auflösung der Manganhydroxydsuspension zu bemerken, und wenn die Auflösung in den ersten 2 Minuten nicht vollendet war, so konnte später keine solche erreicht werden. Es wurde also angenommen, daß zur Erlangung eines Vergleichswertes aus den kinetischen und den Löslichkeitsversuchen, die ohnedies keine sehr große Genauigkeit beanspruchen können, diese kurze Schüttelzeit statthaft ist. Es konnten so nur ganz angenäherte Werte ermittelt werden.

Das Mangan im Filtrat wurde gravimetrisch bestimmt durch Fällung mit Schwefelammonium und durch nachheriges Glühen des Mangansulfids zu Mn_3O_4.

In 20 ccm des Filtrats wurden gefunden für [Mn] = 0,0069 mol.

nach 0,5 Minuten langem Schütteln 0,0074 g Mn_3O_4
„ 2,5 „ „ 0,0106 g „

Aus der letzten Ziffer und aus der Angabe von O. Tamm[1]) über die Löslichkeit von $Mn(OH)_2$ in Wasser, welche auf 0,0002 Mol/Liter bestimmt wurde, wurde die Affinitätskonstante berechnet:

$$\frac{[\text{Hydrochinon} - \text{Mn}]}{[\text{Hydrochinon}] \times [Mn(OH)_2]} = \frac{0{,}0069}{0{,}2 . 0{,}0002} = 172, \sim 170 .$$

Zur Bestätigung dieser Größe wurde eine interferometrische Bestimmung der Affinitätskonstanten ausgeführt.

In der großen Cuvette des Zeiss'schen Interferometers gibt eine mit $Mn(OH)_2$ gesättigte wäßrige Lösung aus einer Anzahl von Messungen eine Verschiebung der Strichzahl gegen reines Wasser von im Mittel gleich 0,22. Eine 0,1 m-Hydrochinonlösung gab in der mittelgroßen Cuvette 26,50. Dieselbe Lösung mit $Mn(OH)_2$-Suspension 2 Minuten lang geschüttelt gab im Mittel 28,85. Die Verschiebung der Strichzahl durch Aufschütteln mit $Mn(OH)_2$ beträgt 28,85—26,50 = 2,35. Da die mittelgroße Cuvette in dem angewandten Interferometer die Hälfte der Schichtdicke der großen

[1]) O. Tamm, Z. physik. Chem. **74**, 496 (1910).

Cuvette hatte, so würde die $Mn(OH)_2$-Lösung im Wasser im mittleren Gefäß eine Strichzahlverschiebung von 0,11 geben.

Die Affinitätskonstante beträgt also annähernd:

$$\frac{2{,}35}{[\text{Hydrochinon}].0{,}11} = 213, \sim 210.$$

Sie ist von derselben Größenordnung wie die analytisch gefundene, was immerhin bemerkenswert ist, da die Löslichkeitsbestimmung von $Mn(OH)_2$ in Wasser nur sehr angenäherte Werte abgeben kann. Jedoch sind beide angenähert über zehnmal größer als die kinetisch gefundene Affinitätskonstante.

Die oben beschriebenen Lösungsversuche mit Hydrochinon wurden jetzt mit Chinon und Chinhydron wiederholt und dieselben gaben folgende Werte:

für 0,1 m-Chinonlös. nach 2,5 Min. langem Schütteln = 0,0004 g Mn_3O_4
„ 0,1 „ „ 10,0 „ „ „ = 0,0003 g „
„ 0,018 m-Chinhydron. „ 2,5 „ „ „ = 0,0008 g „

Da es wegen der geringen Löslichkeit von Chinhydron selbst schwer ist, die $Mn(OH)_2$-Löslichkeit in wäßriger Chinhydronlösung zu bestimmen, wurde der folgende Versuch ausgeführt (vgl. Tab. 7).

Zu 300 ccm 0,4 m-Hydrochinonlösung wurden 100 ccm $Mn(OH)_2$-Suspension gegeben und 2,5 Minuten lang geschüttelt. Dann wurde filtriert. Die Flüssigkeit bräunte sich schnell während des Schüttelns — die Reaktion verlief ziemlich rasch, so daß beim Filtrieren einige wahrscheinlich manganhaltige Chinhydronkrystalle, wie sich später zeigen wird, am Filter blieben.

Die Chinonmenge am Filter wurde durch Lösen der Chinhydronkrystalle im heißen Wasser und nachheriges Titrieren bestimmt.

Im 150 ccm Filtrat wurde erstens die Manganmenge (als Mn_3O_4) zu 0,0277 g und zweitens in 10 ccm die Chinonkonzentration als = 0,0125 mol. bestimmt.

Zu anderen 150 ccm des Filtrats wurden 15 ccm 0,1 m-Chinon zugesetzt. Bei diesem Chinonzusatz erschienen schon deutlich die ersten charakteristischen Nadeln von Chinhydron an der Oberfläche der Lösung. Danach wurde die Probe 2 Minuten lang geschüttelt und filtriert. Nach dem Filtrieren wurde die Manganmenge sowohl im Filter als auch im Filtrat und außerdem die Chinonkonzentration im Filtrat bestimmt.

In der folgenden Tab. 7 sind die Resultate dargestellt.

Aus der 4. und 5. Zeile ersieht man, daß gleichzeitig mit der Bildung der ersten Chinhydronkrystalle eine große Menge von Mangan aus der

Tabelle 7.

	Gefundene Mn_3O_4 in g	Konz. des gelösten [Mn] in Mol/Liter	Chinon im Rückstand in mg	Chinhydron + Chinonkonz. in Mol/Liter (entstanden)	Durch abgeschiedenes Chinhydron hervorgerufener Verlust von Chinon + Hydrochinon in Mol/Liter	Hydrochinon + Chinonkonz. in Mol/Liter
Vor $Mn(OH)_2$-Zugabe	—	—	—	—	—	0,3 in [Hydrochinon]
Rückstand beim 1. Filtrieren nach $Mn(OH)_2$-Zugabe . . .	—	—	0,3	—	—	—
In 150 ccm des 1. Filtrats . .	0,0277	0,024 +)	—	0,0125	0,007	0,293
Rückstand nach Chinonzugabe beim 2. Filtrieren	0,0085	—	Aus der Chinonzugabe berechnet 0,17	—	—	—
In 150 ccm des 2. Filtrats . .	0,0149	0,012 +)	—	0,0110	0,01 +)	0,283

Lösung austritt. Durch Subtraktion der Ziffern der 3. Kolonne die, mit +) bezeichnet wurden, erhält man den Konzentrationsabfall von Mn durch die Abscheidung von Mn am Filter in Mol/Liter = *0,012*. Er ist beinahe gleich (äquivalent) mit der Ziffer der 5. Kolonne, die ebenfalls mit +) bezeichnet wurde (0,01).

Dieser Rückstand könnte sehr wahrscheinlich eine Chinhydron–Mn-Verbindung sein. (Diese Verbindung scheint noch schwerer in Wasser löslich zu sein als Chinhydron.) Im Rahmen dieser Untersuchung wurde auf eine genauere Charakterisierung der wahrscheinlichen Verbindung vorläufig verzichtet.

Es ist wohl möglich, daß das sekundäre Reaktionsprodukt der Hydrochinonoxydation, nämlich Chinhydron, das Mangan während der Reaktion bindet und es so aus der Reaktion ausschaltet. Dies könnte vielleicht den hemmenden Einfluß von Chinon auf die mangankatalytische Hydrochinonoxydation erklären.

Im folgenden wurde versucht, die katalytische Wirkung des gelösten Manganhydroxydes bei Ausschluß einer Pufferlösung zu verfolgen. Der Zweck dieser Versuche war vor allem festzustellen, 1. ob sich eine mit den vorher ermittelten Konstanten vergleichbare Affinitätskonstante ergibt und 2. ob Chinon auch hier die Reaktion hemmt.

Zu diesen Versuchen wurde die $Mn(OH)_2$-Suspension wie vorher dargestellt, aber der $Mn(OH)_2$-Niederschlag wurde nicht in 100, sondern in 1000 ccm H_2O suspendiert. Die Suspension wurde auf den Mn-Gehalt analysiert. Zu den einzelnen Versuchsproben wurden verschiedene Volumen dieser Suspension und der Hydrochinonlösung zugesetzt.

In den folgenden Tabellen wurde unter der Rubrik „Lösungsverhältnisse" die Geschwindigkeit der Suspensionsauflösung berücksichtigt. Die p_H-Werte wurden nach der Formel: $p_H = pK + \log \frac{[\text{Salz}]}{[\text{Restsäure}]}$ berechnet, wobei mit $Mn(OH)_2$ wie mit einer starken Base gerechnet wurde. Die erste Dissoziationskonstante des Hydrochinons wurde zur Berechnung $= 1{,}45 \cdot 10^{-10}$ angenommen. Dieser Wert wurde von der am Anfang erwähnten Arbeit von H. v. Euler und E. Brunius entnommen und auf 20^0 umgerechnet.

In der Tab. 8 ist der zeitliche Verlauf einer solchen Reaktion dargestellt.

Tabelle 8.

Hydrochinon 0,2 mol. Gelöste $Mn(OH)_2$-Suspension = $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol. Temperatur = 19,5°.

Minuten	Entst. Chinon in mg	Procente der Oxydation	Lösungsverhältnisse	p_H berechnet	Bemerkung
5	18,2	2,1	Schnell aufgelöst	7,48	—
10	33,1	3,8	„	7,48	—
15	40,0	4,6	„	7,48	Zu Ende der Reaktion entstand etwas Chinhydron

Tabelle 9.

Hydrochinon = 0,2 mol. Gelöste $Mn(OH)_2$-Suspension = $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol. Temperatur 19,5°. Reaktionsdauer = 5′.

Am Anfang zuges. Chinon		Entst. Chinon in mg	Procente der Oxydation	Lösungsverhältnisse	p_H berechnet
in mg	in Mol/Liter				
0	0	18,0	2,1	Schnell aufgelöst	7,48
16,9	0,0039	5,6	0,7	„ „	7,48

Aus den zwei letzten Tabellen ersieht man, daß unter diesen Verhältnissen *das Chinon ebenfalls eine Reaktionshemmung verursacht.*

Es folgt nun eine Versuchsreihe, in welcher sowohl die Hydrochinon- als auch die Mangankonzentration in verschiedenen Größen angewandt werden.

Die Versuchsergebnisse der Tab. 10 sind graphisch in Fig. 5 veranschaulicht. Die ziemlich horizontal verlaufenden Kurven II und III zeigen einen deutlichen Anstieg in der Nähe der Ordinatenachse — denn die Alkalität in diesem Gebiete der Hydrochinonkonzentration ruft eine merkliche Autooxydation hervor, die sich zu der Manganwirkung addiert.

Tabelle 10.

Ohne Pufferlösung. Temperatur = 20°.

Zeit in Minuten	Konz. von gelöstem Mangan in 10^{-4} Mol/Liter	Anfangskonz. von Hydrochinon	Entst. Chinon in mg	Procente der Oxydation	Lösungsverhältnisse	p_H berechnet
10	0,22	0,3	9,8	0,8	Klar gelöst	7,00
10	0,22	0,2	11,4	1,3	desgl.	7,18
10	0,22	0,1	12,3	2,8	desgl.	7,48
10	0,22	0,05	11,2	5,2	desgl.	7,79
10	0,22	0,025	14,0	12,8	desgl.	8,09
5	0,44	0,2	18,2	2,1	desgl.	7,48
5	0,44	0,1	17,5	4,0	desgl.	7,49
5	0,44	0,05	16,8	7,8	Trübung in der ersten $^1/_2$ Minute	8,09
5	0,44	0,025	17,1	15,6	desgl.	8,40
5	0,44	0,012	19,8	37,3	Die ersten 2′ trübe	8,74
5	0,44	0,006	16,8	65,0	Andauernd trüb	9,07

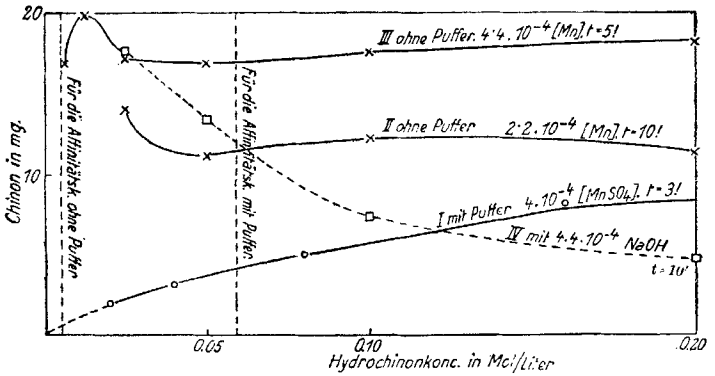


Fig. 5. Anfangsgeschwindigkeiten mit und ohne Puffer bei verschiedenen Hydrochinon- und Mangankonzentrationen.

Zum Vergleich wurden in die Figur auch die Daten von der Tab. 6 eingezeichnet (Kurve I). Man sieht, daß diese Kurve im Verhältnis zu den beiden anderen einen frühen Abfall zur Abszissenachse in der Richtung zum Koordinatenursprung anzeigt. Die Abszisse, welche die halbe Höhe des abfallenden Astes der Kurve anzeigt, entspricht der Dissoziationskonstanten (die rechte gestrichelte vertikale Linie) der Subst.-Kat.-Verbindung. Die linke gestrichelte vertikale Linie zeigt die Dissoziationskonstanten-Abszisse an, welche annähernd der analytisch

und interferometrisch bestimmten Affinitätskonstanten entspricht. (Im Mittel 190.) ($^1/_{190} = 0{,}0052$.)

Man sieht aus dem Kurvenverlauf der II- und III-Kurve, daß es sehr wohl möglich wäre, daß die Mitte der Höhe (des horizontalen Verlaufes) auf den abfallenden Ästen eben im Gebiete der linken gestrichelten Linie liegen. Jedoch müßte man eigentlich den Autooxydationsprozeß durch die p_H-Verschiebung kennen, um die reine katalytische Kurve darstellen zu können.

Die Reaktionsanfangsgeschwindigkeit bei Anwendung von 4,4 mol. $Mn(OH)_2$ war für 5 Minuten bestimmt, die mit 2,2 mol. $Mn(OH)_2$ für 10 Minuten. Es sollte eigentlich, wenn man von der hemmenden Wirkung des Chinhydrons absieht, die Menge des entstandenen Chinons in beiden Versuchen gleich sein. Jedoch wird durch die größere Menge gelösten $Mn(OH)_2$ eine Verschiebung des p_H-Wertes verursacht und der Oxydationsgrad im Versuch mit 4,4 mol. $Mn(OH)_2$ ist viel größer als der mit 2,2 mol. $Mn(OH)_2$.

Um zu vergleichen, wie eine starke Base in einer mit $2{,}2.10^{-4}$ gelöstem $Mn(OH)_2$ äquivalenten Konzentration wirkt, wurde ein analoger Versuch wie der letzte (mit $2{,}2.10^{-4}$ mol. $Mn(OH)_2$) ohne Puffer mit $4{,}4.10^{-4}$ mol. NaOH ausgeführt.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsdaten angegeben.

Tabelle 11.

NaOH = $4{,}4.10^{-4}$ n. Reaktionsdauer: 10 Minuten. Temperatur 20,5°.

Anfangskonz. von Hydrochinon in Mol/Liter	Entst. Chinon in mg	Procente der Oxydation	p_H berechnet
0,025	17,6	16,0	8,09
0,05	13,4	6,2	7,79
0,1	7,4	1,7	7,48
0,2	4,8	0,5	7,18

Diese Größenverhältnisse sind graphisch in Fig. 5 dargestellt (gestrichelte Kurve IV).

Aus dem Verlauf dieser Kurve kann man folgende Schlüsse ziehen:

1. Daß das gelöste Manganhydroxyd eine schwächere Base als NaOH ist.

2. Daß deshalb die für $Mn(OH)_2$ berechneten p_H-Werte zu groß ausgefallen sind (Tab. 10).

3. Den Verlauf der Kurven II und III bestimmen sicher zwei Faktoren, erstens die katalytische Mn-Wirkung, zweitens die durch gelöstes $Mn(OH)_2$ hervorgerufene p_H-Verschiebung.

Der Neigungswinkel der Kurve IV im Konzentrationsbereich zwischen 0,2—0,1 mol. Hydrochinon ist nicht groß, also für die schwächere Base $Mn(OH)_2$ wird die p_H-Verschiebung in diesem Bereiche noch kleiner ausfallen und die Wirkung dieser Verschiebung auf die Hydrochinonoxydation wird sicherlich nicht groß sein.

In dem Bereiche könnte man also vermuten, daß die Mn-Wirkung als rein katalytische Wirkung (Kurve II) nicht mit der Verminderung der Hydrochinonkonzentration abflaut, wie es in dem gepufferten System geschieht (Kurve I).

Deshalb scheint es möglich zu sein, daß im pufferlosen Medium die Mn-Hydrochinonverbindung eine größere Affinitätskonstante aufweist. In dem Abszissenpunkt 0,068 schneiden sich die Kurven IV und II; bei dieser Konzentration von Hydrochinon sollte also, wenn $Mn(OH)_2$ eine so starke Base wäre wie NaOH, die Mn-Wirkung Null sein. Auch die der Ordinatenachse nähere Biegung der Kurve II als die der Kurve I weist auf das oben Gesagte hin.

Den angegebenen Versuchen kann man die Vorstellung entnehmen, daß das Hydrochinon sich mit $Mn(OH)_2$ (Katalysator) zu einer reaktionsvermittelnden Verbindung vereinigt. Das freie Manganhydroxyd kann sich dann aus der katalytischen Reaktion durch eine komplexe (?) Verbindung mit dem sekundären Reaktionsprodukt — dem Chinhydron — ausscheiden.

Untersuchungen über die H_2O_2-Bildung.

Wieland und F. G. Fischer[1]) konstatierten eine starke Hydroperoxyd-Bildung bei der Hydrochinonoxydation durch

[1]) B. 59, XI. Mitt., 1180 (1926).

eine Phenoloxydase des Pilzes Lactarius vellereus. Es war von Interesse, entsprechende Versuche bei der nicht enzymatischen mangankatalytischen Hydrochinonoxydation auszuführen. Leider konnte man die hier angewandte Methode des H_2O_2-Abfangens bei dieser katalytischen Oxydation nicht benutzen; es gelang jedoch, positive Resultate bei der Autoxydation des Hydrochinons zu erhalten.

Zum Nachweis von H_2O_2, welches während der Reaktion *intermediär* entstehen könnte, wurde die Abfangmethode mittels Ceriumhydroxyd benutzt. Diese Methode wurde in den letzten Jahren durch die Wielandsche Schule eingeführt und oft in den Versuchen über den Mechanismus der Oxydationen angewandt.[1])

Zu unseren Versuchen wurde folgende Mischung zusammengestellt: 10 ccm $Ce(NO_3)_3$ 0,02 mol. + 10 ccm $Na_2B_4O_7$ 0,05 n. (Boraxpuffer) + 20 ccm Hydrochinon 0,4 n.

Durch diese Flüssigkeit wurde während 1 Minute ein Sauerstoffstrom durchgeleitet und dann das Ceriumhydroxyd auf der Winkelzentrifuge rasch abzentrifugiert. Zentrifugierungsdauer 2,5 Minuten. Der Rückstand wurde 4mal mit eiskaltem Wasser nachgewaschen. Die ersten 2 Teile des Zentrifugates (das erste Zentrifugat und das erste Waschwasser) benutzte man zur Bestimmung des Oxydationsgrades des Hydrochinons.

Der in kleiner Menge Wasser suspendierte Rückstand wurde in das Gärungsgefäß eines Mikrogärungsapparates gebracht. In dasselbe Gefäß wurde dann ein kurzes, auf einer Seite zugeschmolzenes Röhrchen, welches mit einer Lösung von schwefelsaurem $KMnO_4$ gefüllt war, vorsichtig vertikal eingesetzt. Nach dem Verschließen des Gefäßes mit dem Volumeterrohre wurde das ganze Gefäß geschüttelt; dabei vermengte sich der Inhalt des Röhrchens mit dem suspendierten Rückstand. Sofort entwickelte sich in dem Gefäß Gas, dessen Menge im Volumeter nach 3 Stunden abgelesen wurde.

Die Reaktion verläuft nach der Formel:

$$5\,CeO_3 + 13\,H_2SO_4 + 2\,KMnO_4 = 5\,Ce(SO_4)_2 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 13\,H_2O + 5\,O_2\,.$$

Der abzentrifugierte Rückstand eines zweiten identisch ausgeführten Versuches wurde auf Peroxyd durch Zugabe von $TiCl_3$ im Überschuß und durch Rücktitrierung mittels Ammoniumeisenalaun bei Anwendung von Kaliumrhodanid

[1]) A. **477**, 32 (70); **483**, 217 (228); **485**, 193 (196).

als Indikator untersucht. Aus diesen Versuchen ergaben sich folgende Werte:

Entstandene Gasmenge: *0,28 ccm* bei 760 mm Hg.
Titrimetrisch bestimmte Sauerstoffmenge = *0,7 mg.*
Die entstandene Gasmenge entspricht: *0,4 mg* Sauerstoff.
Durch Oxydation entstanden 72,6 mg Chinon in der ganzen Versuchslösung; dies entspricht einem Verbrauch von *10,7 mg O.*

Nur etwa 5 Proc. der gesamtgebundenen Sauerstoffmenge wurde mittels Ceriumhydroxyd abgefangen.

Um die Manganwirkung zu untersuchen, muß man eine Pufferlösung anwenden, die nur im p_H-Bereiche 7,0 die Oxydation ablaufen läßt (siehe Vorversuche).

Jedoch bei diesem p_H und bei Anwesenheit von Hydrochinon wird ein großer Teil von Ceriumhydroxyd gelöst, deshalb ist diese Methode bei der mangankatalytischen Oxydation von Hydrochinon nicht anwendbar.

Das ungelöst gebliebene $Ce(OH)_3$ zeigte bei diesen Versuchen mit Mangan keine Peroxydreaktionen.

In den nächsten Versuchen modifizierte man die Zusammensetzung der Mischung.

Nach Durchmischung von 10 ccm $Na_2B_4O_7$ 0,05 n mit 10 ccm $Ce(NO_3)_3$ 0,02 n wurde das ausgefallene Cer-3-hydroxyd abzentrifugiert und dann 2mal mit H_2O ausgewaschen. Der Rückstand wurde in 10 ccm H_2O suspendiert.

Zusammensetzung der Mischung:
10 ccm Suspension von $Ce(OH)_3$ in Wasser + 10 ccm $Na_2B_4O_7$ 0,05 n, + 20 ccm Hydrochinon 0,4 mol.
Durchströmungsdauer des Sauerstoffs = 0,5 Minuten. — Im Volumeter entstandene Gasmenge: 0,34 ccm = 0,5 mg Sauerstoff.
Titrimetrisch bestimmte Sauerstoffmenge = 0,7 mg. — Durch Oxydation entstandene Chinonmenge = 62,8 mg.

Es wurden ähnliche Versuche wie die ersten mit Pufferlösung, aber ohne Chinonzugabe statt mit $MnSO_4$ mit zweiwertigem ($FeSO_4$) und mit dreiwertigem ($FeCl_3$) Eisen ausgeführt. Diese Salze waren in Konzentrationen von 4.10^{-4} und 8.10^{-4} bei $p_H = 6{,}98$ *ohne merklichen Einfluß* auf die Hydrochinonoxydation. Mit Eisenkatalyse ausgeführte Versuche von Wieland und Franke[1]) waren mit großen Kon-

[1]) a. a. O.

zentrationen von Eisensalzen (0,5 mol.) und im sauren p_H-Bereiche (3—6) ausgeführt. Die geringe Oxydation, die in unseren Versuchen aufgetreten ist, war von der Größenordnung der Autooxydation. Deswegen sind meine Versuche mit denen von Wieland und Franke nicht vergleichbar.

Zuletzt wurde auch untersucht, ob die Anwesenheit von anderen Stoffen, die mit Mangan in Verbindung treten könnten, bei kleinen Konzentrationen einen Einfluß auf die katalytische Wirkung des Mangans haben.

Glykokoll	20.10^{-4}	mol.	in	Lösung	bei	$p_H = 7{,}05$ mit $MnSO_4$-Konz. von 4.10^{-4}
Seignettesalz	20.10^{-4}	„	„	„	„	$p_H = 7{,}05$ mit $MnSO_4$-Konz. von 4.10^{-4}
Natriumpyrophosphat	17.10^{-4}	„	„	„	„	$p_H = 7{,}70$ mit $MnSO_4$-Konz. von 2.10^{-4}

Die Konzentrationen der Pufferlösungen in den Reaktionsmischungen waren 0,025 mol. Alle diese Verbindungen waren ohne merklichen Einfluß auf die Manganwirkung.

Ich möchte hier Herrn Professor Hans v. Euler meinen herzlichsten Dank aussprechen sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, als auch für die außerordentlich wertvollen Ratschläge, die mir während ihrer Ausführung zuteil wurden. Auch danke ich bestens Herrn Dr. E. Brunius für die kameradschaftliche Hilfe.

Abgeschlossen am 16. Juni 1931.)

Untersuchungen über den Paprika-Farbstoff. V.[1] Natürliche und synthetische Ester des Capsanthins;

von *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Pécs, Ungarn.]

(Eingelaufen am 7. Mai 1931.)

Das Farbwachs der Capsicum annuum-Frucht.

Gelegentlich der Untersuchung des Lycium-Pigments haben wir die Beobachtung gemacht, daß der schön krystallisierte Farbstoff ein *Ester* ist, den die Pflanze durch Verknüpfung von Zeaxanthin $C_{40}H_{56}O_2$ mit 2 Molekülen Palmitinsäure aufbaut.[2]) Dadurch war der Beweis geliefert, daß krystallisierte Farbwachse in der Natur vorkommen, deren Farbe von der Polyenstruktur der alkoholischen Komponente bedingt ist. Nach dem Verhalten des Bocksdorn-Carotinoides, das mit dem gleichzeitig und unabhängig von uns von R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann[3]) als Ester erkannten *Physalien* identisch ist, erschien es als wahrscheinlich, daß solche Gebilde im Pflanzenreich verbreitet sind. Hierdurch ist eine Neubearbeitung der Frage nach dem *Zustand des Capsanthins* in der reifen Paprikafruchthaut zeitgemäß geworden.

Bekanntlich führte die alkalische Verseifung der Rohauszüge zur Isolierung dieses Farbstoffs, doch haben wir schon vor 5 Jahren auch ohne Anwendung von chemischen Mitteln krystallisierte Präparate erhalten; zufolge ihrer schwankenden Eigenschaften blieb jedoch ihre wahre Struktur verschleiert.[4]) Die Hydrolyse jener Produkte hat jetzt das Verhalten bei der Entmischungsprobe völlig verändert und neben Capsanthin eine saure Komponente in Freiheit gesetzt. *Capsanthin liegt also als Ester im Gewebe vor.*

[1]) IV. Mitt.: A. **478**, 95 (1930).
[2]) A. **481**, 42 (1930).
[3]) B. **63**, 1489 (1930).
[4]) A. **454**, 54 (1927).

Bei der planmäßigen Isolierung des Polyenesters mußte derselbe von reichlich anwesenden farblosen Fettstoffen getrennt werden, was mit Rücksicht auf die, in den beiden Körperklassen obwaltenden, sehr ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse im folgenden Sinne gelang: Ein Teil des nativen Farbstoffs wurde in Form eines roten, krystallisierten Präparates, frei von anderen Lipoiden erhalten, während sich die Gesamtmenge der farblosen Fette und Wachse mit noch viel Farbwachs vermengt, in der Mutterlauge angesammelt hat.

Es war zweckmäßig, zunächst eine Vorbehandlung mit 60-proc. Aceton durchzuführen. Beim Erschöpfen der Fruchthaut mit diesem Solvens geht nämlich mehr als die Hälfte des Drogengewichtes in Lösung und die Flüssigkeit enthält sehr viel Fett, nebst braunen, harzartigen Stoffen. Das Pigment bleibt unberührt und läßt sich aus dem, mit Alkohol sorgfältig entwässerten Material mit Petroläther größtenteils extrahieren und durch Umfällungen aus Benzol–Holzgeist reinigen. Der in der Droge verbliebene Anteil des Farbstoffes geht beim Perkolieren in Benzol und fällt auf Zusatz von Methylalkohol aus. Beide Präparate waren frei von farblosen Begleitern, sowie von Capsanthin, aber untereinander nicht identisch.

Sie bestehen aus kleinen roten Nadeln, mitunter aus feinen, gebogenen Fädchen. Ihre Löslichkeit erinnert an Fett und an Physalien: leicht in Äther, Petroläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer in Methyl- und Äthylalkohol. Bei der Verteilung zwischen Äther–Petroläther und wäßrigem Holzgeist wird die letztere Schicht kaum angefärbt.

Unsere Vermutung, daß hier ein Palmitinsäureester des Capsanthins vorliege, hat sich nicht bestätigt, denn die Hydrolyse mit methylalkoholischem Kali (eventuell nach vorangehender Perhydrierung) führte neben Capsanthin zu einer sauren Komponente, die zunächst mit keiner Fettsäure zu identifizieren war und sich als ein *Gemisch von mehreren Säuren* erwies, ähnlich entsprechenden Spaltprodukten aus farblosen Pflanzenfetten.

Die Fraktioniermethoden, die für jene Körperklasse zur Verfügung stehen, sind auch für das Farbwachs anwend-

bar.[1]) Der ungesättigte Anteil des aus dem ersten Perkolate gewonnenen Säure-Präparates betrug 45 Proc. der Gesamtsäuren und bestand hauptsächlich aus *Ölsäure*, die rein erhalten und durch Überführung in Stearinsäure identifiziert werden konnte. Die Fraktionierung des gesättigten Anteiles (55 Proc.) ergab bisher reine Präparate von *Carnaubasäure*, *Myristinsäure* und *Palmitinsäure*. Die beiden letzteren Säuren wiegen vor. Aus der Mutterlauge des Rohesters, in welcher farblose Lipoide die Hauptmenge bilden, konnten durch Verseifung Öl-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Carnaubasäure isoliert werden. *Stearinsäure* kommt in untergeordneten Mengen wohl auch im roten Estergemisch vor.

Die Präparate, die der Nachextraktion mit Benzol entstammen, sind bedeutend härter und frei von Ölsäureester. Ihre alkoholische Komponente besteht aus Capsanthin und einem gelben Carotinoid, das jetzt untersucht wird.

In der reifen Capsicumfrucht kommt also ein Polyenester vor, der *nicht im Sinne einer Einzelverbindung aufzufassen ist, sondern als ein Farbwachs, sozusagen im chemisch-technischen Sinne*. An seinem Aufbau sind dieselben Fettsäuren beteiligt, die die farblosen Fettstoffe gebildet haben. Der Zusammenhang zwischen farblosen und farbigen Lipoiden wird dadurch noch enger gezogen: bei der Reife der Schoten spielt Capsanthin dieselbe Rolle, wie Glycerin und hochmolekulare Alkohole, von denen es mit dem ersten die Mehrwertigkeit der Alkoholfunktion, mit den letzteren die beträchtliche Molekulargröße gemein hat. Bei der Ausgestaltung dieser Verhältnisse wirken vielleicht auch Umesterungen mit. Jedenfalls sind die Vorbedingungen für die natürliche Farbwachssynthese nur in der Fruchthaut gegeben, schon deshalb, weil die Polyenbildung Sauerstoff erfordert.[2]) Im Inneren der Frucht herrschen andere Reaktionsbedingungen, demgemäß sind Samenhüllen und Gehäuse frei von rotem Pigment.

Die Paprikaschote liefert ein Beispiel dafür, daß man Polyenester stets mit farblosen Lipoiden vergesellschaftet

[1]) Ad. Grün, Analyse der Fette und Wachse. I. Bd. Berlin (1925). — Die Zusammenstellung der Originalliteratur ist hier entbehrlich.

[2]) A. **465**, 288 (1928).

antrifft, während die gewöhnlichen Fett- und Wachsstoffe bekanntlich sehr oft pigmentfrei auftreten.

Die in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Farbwachse gemachten Erfahrungen lassen die Gründe für die auffallende Tatsache klarer erkennen, daß die *botanisch-mikrochemische Untersuchung* der Pflanzencarotine sehr oft einen Form- und Farbenreichtum der im Gewebe beobachteten Farbstoffkrystalle ergeben hat, während chemisch-präparative Versuche zu einem einfacheren Bild führen. Wie schon früher erwähnt, kann bei mikrochemischen Operationen je nach Bedingungen der veresterte bzw. der hydrolytisch freigelegte Farbstoff auskrystallisieren, oder auch ein wechselndes Gemisch der beiden.[1]) Hierzu kommt noch, daß in vielen Fällen ein kompliziertes Gemenge von verschiedenen Estern desselben Carotinoids zugegen sein kann, während *die Verseifung die Unterschiede zwischen den Komponenten des Farbwachses aufhebt* und das Auskrystallisieren eines einzigen Farbstoffs veranlaßt. Es sei ferner erwähnt, daß auch individuelle Ester je nach der Geschwindigkeit des Auskrystallisierens in völlig verschiedenen Formen auftreten können, wie dies aus dem nächsten Abschnitt ersichtlich ist.

Synthetische Capsanthinester.

In Zusammenhang mit den erwähnten Versuchen haben wir eine Reihe von künstlichen Estern bereitet. Wie Zeaxanthin (R. Kuhn, A. Winterstein und W. Kaufmann[2]), oder Xanthophyll (P. Karrer und S. Ishikawa[3]), läßt sich auch der Paprikafarbstoff mit Hilfe von Säurechloriden in Pyridin verestern. Auf Zusatz von viel Methylalkohol findet die Abscheidung des Esters statt. Die Hydrolyse solcher Reaktionsprodukte lieferte stets 2 Mole Fettsäure auf 1 Molekül Farbstoff, *von den 3 Sauerstoffatomen des Capsanthins liegen also 2 als Hydroxyle vor.* Die Funktion des dritten O-Atoms ist noch unklar, möglicherweise gehört es einem Ringsystem oder einer Carbonylgruppe an. Dargestellt wurden:

[1]) H. **189**, 159 (1930). [2]) Anm. 3, S. 197.
[3]) Helv. chim. Acta **13**, 709 und 1099 (1930).

Capsanthin-diacetat (Schmelzp. 145—146°)[1])
Capsanthin-dipropionat (140°)
Capsanthin-dicaprinat (102°)
Capsanthin-dimyristat (88°)
Capsanthin-dipalmitat (85°)
Capsanthin-distearat (84°)
Capsanthin-dioleat (Raumtemp.)
Capsanthin-dibenzoat (121—122°).

Die Höhe der Schmelzpunkte, sowie die Löslichkeit in Methylalkohol nimmt in der Fettsäurereihe mit wachsender Länge des Kohlenstoffgerüstes ab. Die Ester bilden, aus Benzol–Methylalkohol, besser aus Schwefelkohlenstoff–Äthylalkohol langsam auskrystallisiert, meist sichel- oder garbenartig gruppierte, teils verwachsene, zuweilen zigarrenförmige, flache, rote Krystalle; beim raschen Umfällen erhält man sehr dicht, warzenartig gruppierte Nädelchen, wie solche im natürlichen Farbwachs vorliegen. Die niederen Ester werden vorteilhaft aus Holzgeist allein umkrystallisiert. Das Ergebnis der Entmischungsprobe ist das gleiche, wenn man den Naturstoff bzw. die synthetischen Präparate benützt. Künstlich zusammengestellte Estergemische verhalten sich ganz wie das Farbwachs und sind nicht leicht in ihre Komponenten zerlegbar.

Zur Formel des Capsanthins.

Bei der Hydrolyse von besonders reinen, synthetischen Estern erhielten wir Capsanthinpräparate, deren C-Gehalt die früher mitgeteilten Beträge um etwa 0,3—0,4 Proc. übertrifft und die auch höher, nämlich bei 177—178° (korr.) schmelzen. Dieselben Kohlenstoffzahlen haben wir auch mit direkt aus dem Extrakt dargestelltem Capsanthin erreicht, falls die Verwendung von Petroläther bei der Reinigung vermieden wurde. *Die neuen Analysen stimmen besser mit dem Ausdruck* $C_{35}H_{50}O_3$ *(oder* $C_{36}H_{50}O_3$*,) als dem bisher gebrauchten* $C_{34}H_{48}O_3$ *überein.*

[1]) Sämtliche, in dieser Arbeit angegebenen Schmelzpunkte sind im Kupferblock nach E. Berl mit langem Thermometer bestimmt und korrigiert worden. — Betr. Schmelzp. des Benzoates vgl. im Versuchsteil.

Wir haben auch bei der Formulierung der Ester $C_{35}H_{50}O_3$ zugrunde gelegt und zwar deshalb, weil so das Capsanthinmolekül als Kondensationsprodukt von gerade 7 Isoprenresten erscheint. Die endgültige Entscheidung wird erst nach Abschluß unserer Abbauversuche (Ozonisierung usw.) fallen können, worüber später berichtet wird. Gelegentliche Beobachtungen deuten vielleicht auf eine Uneinheitlichkeit des Capsanthins hin: Wir erhielten aus Mutterlaugen kleinere Mengen eines erheblich leichter löslichen Präparates, das mit braunstichiger Farbe in Schwefelkohlenstoff geht.

Mit der Untersuchung des Pigments von Capsicum frutescens japonicum sind wir seit längerer Zeit beschäftigt.

Versuche.

I. Untersuchung des Farbwachses der Capsicum annuum-Frucht.

Als *Vorversuch* prüften wir ein Präparat aus dem Jahre 1926, dessen Darstellung früher beschrieben wurde.[1]) Die aus roten Büscheln bestehende Substanz wurde in Benzol gelöst und mit Methylalkohol, unter Verwerfung eines geringen, farblosen, schwerstlöslichen Anteiles, gefällt. Nach 2 weiteren Umfällungen lag der Schmelzpunkt unscharf zwischen 65—70°.

0,1063 g Subst.: 0,3146 g CO_2, 0,1059 g H_2O. — 0,2208 g Subst.: in 9,502 g Benzol: $\Delta = 0{,}122°$ (kryoskopisch).

Gef. C 80,71 H 11,15 M 979.

Bei der Verseifung wurde Capsanthin und ein Säuregemisch (Äqu.-Gew. 233) erhalten. Das Spaltungsverhältnis war: 0,32 g Capsanthin: 0,27 g Säuren, die einmal umkrystallisiert, bei 48° schmolzen.

0,1196 g Subst.: 0,3280 g CO_2, 0,1346 g H_2O.

Gef. C 74,79 H 12,59.

A. *Trennung von farblosen und gefärbten Lipoiden.*

4 kg Fruchthautmehl wurden in 8 l 60-proc. Aceton eingelegt, nach 4—5 Tagen abgesaugt und noch 3 mal dieser Behandlung unterworfen. Der erste Extrakt ist dunkelbraun und sehr viscös, die folgenden sehen dünner und heller aus,

[1]) A. **454**, 62, Zeile 20 (1927).

alle sind frei von Farbstoff. Zwecks Entwässerung haben wir die Droge 2 Tage lang unter 8 Liter nahezu absolutem Methylalkohol stehen gelassen, der sich strohgelb anfärbte, und das bei 35° getrocknete Material (1,97 kg) mit 6 Liter Petroläther (Siedep. 40—60°) perkoliert. Sodann wurde das Lösungsmittel im Vakuum, bei 50° möglichst verdampft und der ölige, dunkelrote Rückstand in 1 Liter Benzol aufgenommen, schließlich mit 5 Vol. absolutem Äthylalkohol gefällt.

Der mit Weingeist gewaschene, bereits mikrokrystallinische Niederschlag ließ sich durch 2 maliges Umkrystallisieren aus Benzol–Methylalkohol (1 : 5) in ein wohlkrystallisiertes Präparat verwandeln, dessen Menge bei verschiedenen Ansätzen zwischen 5 und 12 g schwankte. Das Material sieht je nach der Krystallisationsgeschwindigkeit ziegelrot bis bordeauxrot aus, es ist viel härter als Bienenwachs, läßt sich aber nicht pulvern. Schmelzp. unscharf zwischen 50 und 60°, manchmal mehr in der Nähe von 60°. Unter dem Mikroskop sieht man in Warzen gruppierte Nadeln, oder längere, verfilzte Nädelchen, die gleichmäßig das Gesichtsfeld bedecken. Die Farbe zeigt den Ton des Capsanthins. Die Substanz ist unlöslich in Holzgeist, kaum in Äthylalkohol, mäßig in Petroläther, sehr gut in kaltem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff. Bei der Entmischung aus Petroläther oder Petroläther–Äther und 90-proc. Methylalkohol ging nichts in die Unterschicht.

In den Mutterlaugen ist viel Farbwachs, aber noch viel mehr farbloses Lipoid enthalten. Nachfolgend beschreiben wir zunächst die Aufarbeitung des Farbwachsesters, sodann der erwähnten Mutterlauge und schließlich folgen Angaben über ein weiteres Polyenpräparat, das durch Nachperkolieren des Drogenrückstandes mit Benzol erhältlich ist.

B. *Hydrolyse des Farbwachses und Fraktionierung der Säuren.*

Das in der etwas mehr als der erforderlichen Menge von Äther gelöste Farbwachs wurde beim 2-tägigen Stehen über 10-proc. methylalkoholischem Kali vollkommen verseift (25°). Eine kleine Probe gab bei der Entmischung den gesamten Farbstoffgehalt an 85-proc. Holzgeist ab. Die Hauptmenge der Flüssigkeit haben wir mit Wasser in zwei Schichten zer-

legt, von denen die obere ausschließlich Capsanthin enthielt. Sie wurde alkalifrei gewaschen, getrocknet und abgedampft. Schon während des Einengens erschienen typische Capsanthinkrystalle (Schmelzp. 172—173°, ohne weitere Reinigung).

Der Ätherextrakt der angesäuerten wäßrigen Flüssigkeit hinterließ ein schwach braunrot gefärbtes Säuregemisch (teils ölig, bei Handwärme schmelzend). Sowohl der Farbstoff, als auch die Säuren wurden vakuumkonstant gewogen. Gefunden bei verschiedenen Ansätzen:

a) 1,6120 g Farbwachs gaben 0,8820 g Capsanthin und 0,7445 g Säuren
b) 1,5265 „ „ „ 0,8416 „ „ „ 0,7055 „ „
c) 5,2700 „ „ „ 2,7900 „ „ „ 2,4100 „ „
d) 0,6379 „ „ „ 0,3354 „ „ „ 0,3055 „ „ .

Das Spaltverhältnis beträgt also 0,5384 g Farbstoff und 0,4650 g Säuren auf 1 g Ester, während z. B. ein Dipalmitat 0,5040 und 0,4960 g erfordern würde. Die Rohsäuren besaßen das ungefähre Äquivalentgewicht 276 und ergaben bei der Analyse zufällig auf Stearinsäure stimmende Zahlen:

0,1242 g Subst.: 0,3460 g CO_2, 0,1425 g H_2O.

$C_{18}H_{36}O_2$ Ber. C 75,98 H 12,76 Gef. C 75,98 H 12,84

Fraktionierung der Säuren.

Die Rohsäuren (7 g) wurden in soviel Lauge aufgenommen, daß Phenophtalein in der Hitze eine hellrosa Farbe zeigte, dann wurde die siedende Flüssigkeit mit Bleiacetat gefällt. Die nach dem Abkühlen isolierten, im Vakuum entwässerten Bleisalze gingen mit heißem Benzol in Lösung (50 ccm auf 1 g Bleisalz). Das bei 7—8° auskrystallisierte Material haben wir (nach 2 maliger Wiederholung der ganzen Operation) mit verdünnter Salzsäure und Äther behandelt und als Abdampfrückstand des letzteren 3,7 g gesättigte Säuren erhalten. Im Benzol befanden sich die Pb-Salze der ungesättigten Säuren, die nach Abdampfen des Lösungsmittels ebenfalls freigelegt und in Äther übergeführt wurden: 3,3 g.[1])

Ölsäure. Das letztere Präparat haben wir durch Vakuumdestillation gereinigt (Siedep.$_{15}$ 210°). Dicke, wasserklare Flüssigkeit, die von Ölsäure nicht zu unterscheiden ist und

[1]) Vgl. auch **Farnsteiner**, Zeitschr. Nahr. Genußm. **1**, 390 (1898).

die Farbenreaktionen derselben gibt. Schmelzp. und Mischschmelzp. des Amids 75°. Die katalytische Hydrierung in Eisessig, mit Platin, lieferte *Stearinsäure*, die 1 mal umkrystallisiert, bei 70° schmolz.

0,1124 g Subst.: 0,3129 g CO_2, 0,1284 g H_2O. — 0,4682 g Subst. verbrauchten 16,72 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{18}H_{36}O_2$	Ber. C 75,98	H 12,76	Äqu.-Gew.	284
	Gef. „ 75,91	„ 12,78	„	280.

Fraktionierung der gesättigten Säuren.[1]) Das rohe Gemisch (3,7 g) bestand aus schneeweißen Krystallen, die bei 38° schmolzen und noch etwas Permanganat verbrauchten. Sie wurden in 100 ccm 96-proc. Weingeist gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und in der Hitze mit wäßrigem Magnesiumacetat anteilsweise gefällt, so daß 5 gleichgroße Fraktionen entstanden und daraus durch Ansäuern und Ausäthern 5 Säurepräparate. Die vier ersten waren einander sehr ähnlich (Schmelzpunkt zwischen 48 und 52°) und permanganatbeständig, während die letzte, noch ölsäurehaltige Fraktion (0,4 g) schon bei 38° schmolz und verworfen wurde. Das übrige Material haben wir vereinigt und zweimal aus 70-proc. Alkohol umkrystallisiert (Schmelzp. 54°, enthält Carnauba- und Palmitinsäure). Aus ihrer Mutterlauge schied viel Wasser glänzende Täfelchen ab (rohe Myristinsäure).

Myristinsäure. Die letztgenannte Fraktion wurde zweimal im Vakuum destilliert, unter Verwerfung des über 200° siedenden Anteiles (15 mm). Der Schmelzp. stieg dabei von 46 auf 53°. Mischschmelzp. mit Myristinsäure 53°, mit Palmitinsäure 42°. Ausbeute 0,5 g.

0,1320 g Subst.: 0,3572 g CO_2, 0,1459 g H_2O. — 0,1113 g Subst.: 0,3015 g CO_2, 0,1238 g H_2O. — 0,2859 g Subst. verbrauchten 12,48 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{14}H_{28}O_2$	Ber. C 73,60	H 12,27	Äqu.-Gew.	228
	Gef. „ 73,80, 73,88	„ 12,37, 12,44	„	229.

(Eine gereinigte Myristinsäure anderer Herkunft ergab: C 73,95, H 12,32).

Carnaubasäure und Palmitinsäure. 3-maliges Umkrystallisieren des bei 54° schmelzenden Präparates hat den Schmelzp.

[1]) Vgl. Ad. Grün, l. c. I. 220—228 (1925).

nicht merklich verschoben, als wir aber den aus 70-proc. Alkohol beim Abkühlen bis zu 25° auskrystallisierten Anteil absonderten, erwies sich derselbe als rohe Carnaubasäure, während die Hauptmenge, die im Verlaufe eines Tages im Eisschrank auskrystallisierte, sich auf Palmitinsäure verarbeiten ließ.

Die *Carnaubasäurefraktion* wog 0,35 g und schmolz bei 54°; sie wurde in das Ammoniumsalz verwandelt, das letztere zweimal aus 96-proc. Alkohol umkrystallisiert, die daraus gewonnene Säure in Form des NH_4-Salzes wieder umkrystallisiert und schließlich regeneriert. Ausbeute 0,22 g, Schmelzp. 74° (konstant); mit einem aus Wollfett bereiteten Präparat: keine Depression. Warzenartig gruppierte, farblose, nicht glänzende Nadeln, seltener langgestreckte Einzelkrystalle.

0,1176 g Subst.: 0,3364 g CO_2, 0,1392 g H_2O. — 0,1812 g Subst. verbrauchten 10,24 ccm 0,05 n-Lauge.

$C_{24}H_{48}O_2$	Ber. C 78,18	H 13,13	Äqu.-Gew.	368
	Gef. „ 78,01	„ 13,24	„	354.

Die *Palmitinsäurefraktion* (Schmelzp. 56°) wurde in alkoholischer Lösung, nach erfolgtem Neutralisieren mit Ammoniak, durch stufenweisen Zusatz von Bariumacetat in 5 Fraktionen getrennt. Schmelzpunkte der freigelegten Säuren nacheinander: 52, 56, 58, 59 und 61°. Nur das letztere Material wurde weiter verarbeitet: beim Umkrystallisieren aus 70-proc. Alkohol veränderte es den Schmelzpunkt nicht mehr. Mischschmelzp. mit reiner Palmitinsäure: 61°, mit Stearinsäure 54°. Im Aussehen von Palmitinsäure anderer Herkunft nicht zu unterscheiden.

0,1108 g Subst.: 0,3042 g CO_2, 0,1232 g H_2O. — 0,1224 g Subst.: 0,3361 g CO_2, 0,1372 g H_2O. — 0,4157 g Subst. verbrauchten 15,91 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{16}H_{32}O_2$	Ber. C 74,92	H 12,59	Äqu.-Gew.	256
	Gef. „ 74,87, 74,89	„ 12,44, 12,54	„	261.

C. *Fraktionierung der in der Mutterlauge des Farbwachspräparates enthaltenen Säuren.*

Die benzol-alkoholische Mutterlauge vom Farbwachs wurde mit den Umkrystallisations-Mutterlaugen (Benzol–Holzgeist)

vereinigt, der Farbstoff durch Zusatz von Wasser und Äther in den letzteren übergeführt und die alkoholfrei gewaschene, tiefrote Lösung mit methylalkoholischer Lauge verseift. Die alkalische Schicht haben wir, wie oben, auf die Gesamtsäuren verarbeitet (erhalten 65 g); aus der Oberschicht konnte durch Abdampfen und Fällen mit Petroläther 11 g Capsanthin[1]) isoliert werden. Das Gewichtsverhältnis zeigt die Anwesenheit von reichlichen Mengen farbloser Alkoholkomponenten an.

20 g Rohsäuren wurden aus Äther in Soda übergeführt, angesäuert, wieder in Äther aufgenommen und der Äther-Rückstand (19 g) in 96-proc. Alkohol gelöst. Nachdem die Lösung mit Ammoniak zur Hälfte neutralisiert worden, ließen sich die Säuren mit Bariumacetat (äquivalent der halben Säuremenge) teilweise fällen. Der Niederschlag enthielt die gesättigten Säuren, nebst etwas Ölsäure, in der Mutterlauge fand man fast reine Ölsäure vor, von ein wenig Farbstoff begleitet. Das Verhältnis von gesättigten und ungesättigten Säuren betrug 10 g zu 9 g, entsprach also ungefähr der Zusammensetzung im krystallisierten Farbwachs. Die Einzelheiten der weitergehenden Fraktionierung können hier übergangen werden. *Ölsäure.* Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des Amids 75°. Die katalytische Hydrierung der freien Säure lieferte Stearinsäure, die 1 mal umkrystallisiert bei 69—70° schmolz und keine Depression ergab.

0,1315 g Subst.: 0,3658 g CO_2, 0,1502 g H_2O. — 0,5799 g verbrauchten 20,46 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{18}H_{36}O_2$	Ber.	C 75,98	H 12,76	Äqu.-Gew. 284
	Gef.	„ 75,86	„ 12,78	„ 283.

Myristinsäure. Schmelzp. 52°, Mischschmelzp. mit Myristinsäure 53°, mit Laurinsäure 38°, mit Palmitinsäure 46°.

0,1124 g Subst.: 0,3047 g CO_2, 0,1258 g H_2O. — 0,2442 g Subst. verbrauchten 10,48 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{14}H_{28}O_2$	Ber.	C 73,60	H 12,27	Äqu.-Gew. 228
	Gef.	„ 73,93	„ 12,53	„ 233.

Palmitinsäure. Schmelzp. 60°, Mischschmelzp. 61°.

0,1264 g Subst.: 0,3470 g CO_2, 0,1411 g H_2O. — 0,3116 g Subst. verbrauchten 12,03 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{16}H_{32}O_2$	Ber.	C 74,92	H 12,59	Äqu.-Gew. 256
	Gef.	„ 74,87	„ 12,49	„ 259.

---

[1]) Dieses Präparat enthält beträchtliche Mengen einer *Capsanthinart* (oder sekundär umgewandeltes Capsanthin) mit gesteigerter Löslichkeit und auffallend braunstichiger Farbe in CS_2. Es soll näher untersucht werden. — Aus der Mutterlauge erhielten wir gut krystallisiertes *Carotin.*

Stearinsäure. Schmelzp. und Mischschmelzp. 68°.

0,1142 g Subst.: 0,3181 g CO_2, 0,1307 g H_2O. — 0,2670 g Subst. verbrauchten 9,27 ccm 0,1 n-Lauge.

$C_{18}H_{36}O_2$	Ber.	C 75,98	H 12,76	Äqu.-Gew. 284
	Gef.	„ 75,98	„ 12,81	„ 288.

Carnaubasäure. Kleine Mengen derselben konnten nachgewiesen werden (Schmelzp. 74°).

D. *Untersuchung der alkoholischen Komponente des Farbwachses.*

Die nach dem Verseifen resultierende ätherische Endlösung lieferte beim Eindampfen ausschließlich *Capsanthin*, das etwas erhöhte C-Zahlen lieferte.

0,1295 g Subst. (3mal aus Methylalkohol krystallisiert): 0,3858 g CO_2, 0,1138 g H_2O. — 0,1099 g Subst. (noch 2mal aus CS_2 kryst.): 0,3278 g CO_2, 0,0954 g H_2O. — 0,1186 g Subst. (2mal aus Holzgeist, 2mal aus CS_2, noch 1mal aus Methylalkohol kryst.): 0,3520 g CO_2, 0,1026 g H_2O. — 0,1097 g Subst. (anderes Präparat, 5mal aus CS_2 kryst.): 0,3268 g CO_2, 0,0944 g H_2O.

Gef. C 81,25, 81,34, 80,94, 81,24 H 9,83, 9,71, 9,68, 9,63.

Derselbe Reinheitsgrad (Schmelzp. 177—178°, korr.) ließ sich auch ohne Isolierung der Ester erreichen:

0,1049 g Subst.: 0,3131 g CO_2, 0,0934 g H_2O. — 0,0951 g Subst.: 0,2842 g CO_2, 0,0840 g H_2O.

Gef. C 81,40, 81,50 H 9,96, 9,88.

Der Durchschnitt der obigen 6 Analysen ergibt:

	Gef.	C 81,28	H 9,78
$C_{35}H_{50}O_3$	Ber.	„ 81,02	„ 9,72
$C_{36}H_{50}O_3$	„	„ 81,45	„ 9,50
$C_{36}H_{52}O_3$	„	„ 81,14	„ 9,84
$C_{34}H_{48}O_3$	„	„ 80,89	„ 9,60.

E. *Das aus dem benzolischen Nachperkolat erhaltene Farbwachspräparat.*

Der Farbstoffrest, der nach Extraktion mit 6 Liter Petroläther im Fruchthautmehl (4 kg) verblieb, wurde durch Perkolieren mit Benzol ausgezogen. Die eingeengte Lösung lieferte beim Versetzen mit Holzgeist eine dunkelrote, mikrokrystallinische Fällung, die aus Benzol-Methylalkohol, dann aus

Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol umgeschieden wurde (1,1 g), sich durch ihre harte Beschaffenheit vom Hauptpräparat unterschied und auch erheblich höher schmolz (zwischen 65—70°).

Bei der Hydrolyse ergab das Präparat fast ausschließlich gesättigte Säuren, die in rohem Zustand erst bei 52° schmolzen und nur eine Spur Permanganat verbrauchten.

0,9264 g Subst. gaben 0,4352 g Farbstoff und 0,4958 g Säuren.

Das Spaltverhältnis zeigt, daß auch höhere Säuren als Palmitinsäure zugegen sind. Auch das Äquivalentgewicht liegt höher als das der Palmitinsäure (ber. 256, gef. 272).

Die alkoholische Komponente ließ sich in Capsanthin und in einen *gelben*, krystallisierten Farbstoff zerlegen.

II. Synthetische Ester des Capsanthins.

Die untenstehend aufgezählten Ester stehen in ihren Eigenschaften dem natürlichen Farbwachs sehr nahe, besonders, was ihre Löslichkeit betrifft. Die Schmelzpunkte fallen in der Fettsäurereihe mit zunehmender Länge der Kohlenstoffkette. Ganz besonders wird der Schmelzpunkt durch Anwesenheit einer doppelten Bindung in der Säurekomponente herabgedrückt: der Ölsäureester ist auffallend weich und niedrig schmelzend; seine reichliche Anwesenheit im Naturstoff verursachte die meisten experimentellen Schwierigkeiten bei dessen Isolierung.

Capsanthin-diacetat. Zu einer Lösung von 0,75 g Farbstoff in 5 ccm Pyridin wurde 1 ccm Acetylchlorid gefügt. Man beobachtete Erwärmung und Ausscheidung eines Adduktes. Nach halbstündigem Stehen ging das letztere auf Zusatz von 50 ccm absolutem Methylalkohol in Lösung und gleichzeitig krystallisierte ein Teil des Esters (0,45 g). Meist erhält man metallisch glänzende Täfelchen vom Schmelzp. 145—146°. Das Acetat löst sich gut in heißem Methylalkohol, sehr leicht in Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und geht bei der Entmischungsprobe quantitativ in die Oberschicht. Krystallisiert man das Präparat um, so wird es weniger schön und etwas niedriger schmelzend, — ein Verhalten, das für die Ester der höheren Fettsäuren nicht zutrifft.

Zu den untenstehenden Bestimmungen diente das mit kaltem Holzgeist gewaschene, im Kohlensäure-Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknete Rohprodukt.

0,1273 g Subst.: 0,3632 g CO_2, 0,1041 g H_2O.

$C_{40}H_{54}O_5$	Ber.	C 78,12	H 8,86
$C_{39}H_{54}O_5$	„	„ 77,68	„ 9,03
	Gef.	„ 77,81	„ 9,15 .

Molekulargewicht (kryoskopisch, in Benzol, $k = 5{,}14$).

0,1456 g Subst. in 9,681 g Benzol: $\Delta = 0{,}118^0$. — 0,1998 g Subst. in 10,04 g: $\Delta = 0{,}165^0$.

$C_{40}H_{54}O_5$	Ber.	M 614	
$C_{39}H_{54}O_5$	„	„ 602	Gef. M 655, 620.

Acetylzahl. Der Ester wurde in ätherischer Lösung mit methylalkoholischem Kali verseift und nach dem Ansäuern die überdestillierte Säure titriert. 0,5500 g Subst.: 17,67 ccm 0,1 n-Lauge.

Ber. 2,00 Mole Essigsäure, gef. 1,97 Mole.

Die Hydrolyse des perhydrierten Acetats lieferte *Perhydrocapsanthin* und *Essigsäure.*

Capsanthin-dipropionat, dargestellt z. B. aus 0,2 g Capsanthin in 1 ccm Pyridin, 0,3 ccm Chlorid. Mit Methylalkohol abgeschieden, dann aus sehr wenig Schwefelkohlenstoff und viel Äthylalkohol umkrystallisiert. Die Reinigung gelingt auch durch Krystallisieren aus Weingeist allein. Die Krystallform und die Löslichkeit stimmen mit denjenigen des Acetats. Schmelzp. 140°.

0,1004 g Subst.: 0,2875 g CO_2, 0,0823 g H_2O.

$C_{41}H_{58}O_5$	Ber.	C 78,04	H 9,27
$C_{42}H_{58}O_5$	„	„ 78,45	„ 9,10
	Gef.	„ 78,10	„ 9,17 .

Capsanthin-dicaprinat. 2,2 g Farbstoff in 10 ccm Pyridin, 2,5 g Caprylchlorid (Siedep.$_{15}$ 110°). Nach Zusatz von $^3/_4$ Liter absolutem Methylalkohol schied sich der Ester zunächst als ein rotes Pulver aus, das sich im Verlaufe 1 Tages in metallglänzende Blättchen verwandelte. Sie wurden abgesaugt, mit Methylalkohol gewaschen und 2 mal aus Benzol–Äthylalkohol umkrystallisiert. Das Präparat wog nun 3,65 g und war analysenrein. Schmelzp. 102°. Der Ester ist makroskopisch dem Carotin nicht unähnlich, aber in der Regel von dunkler Farbe, das mikroskopische Bild erinnert noch mehr an Carotin (aus CS_2-Alkohol). Leichtlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther, Petroläther; in Alkohol viel

schwerer als das Acetat. Wird eine benzolische Lösung mit Methylalkohol versetzt, so erfolgt eine so weitgehende Ausfällung, daß die Mutterlauge kaum mehr gefärbt erscheint. Das Caprinat steht in diesem Verhalten zwischen Acetat und Palmitat (oder Stearat).

0,1142 g Subst.: 0,3362 g CO_2, 0,1045 g H_2O. — 0,1205 g Subst.: 0,3534 g CO_2, 0,1118 g H_2O.

$C_{56}H_{86}O_5$	Ber.	C 80,12	H 10,33
$C_{55}H_{86}O_5$	„	„ 79,83	„ 10,48
	Gef.	„ 80,29, 79,99	„ 10,24, 10,38.

0,2256 g Subst. in 10,36 g Benzol: $\Delta = 0{,}138^0$.

$C_{56}H_{86}O_5$	Ber.	M 839	Gef. M 811
$C_{55}H_{86}O_5$	„	„ 827.	

Nach erfolgter Perhydrierung wurde gespalten: 0,7817 g Subst. ergaben 0,2795 g Caprinsäure und 0,4940 g Perhydro-capsanthin. Gef. 1,8 Mole Säure auf 1 Molekül Capsanthin.

Capsanthin-dimyristat. Darstellung aus 0,8 g Capsanthin, 5 ccm Pyridin, 1 g Säurechlorid. Das Rohprodukt wurde 3mal nacheinander aus Benzol–Methylalkohol umgefällt und wog dann 1,15 g. Schmelzp. 88°. Kurze Nadeln von mikroskopischen Dimensionen. Makroskopisch: ein ziemlich hartes, dunkel-siegellackrotes Pulver. Die Löslichkeit ist dem Caprinat ähnlich, das Myristat ist aber völlig unlöslich in Methyl- und Äthylalkohol. Beim Schütteln der Krystalle mit Holzgeist, wird der letztere gar nicht angefärbt.

0,1283 g Subst.: 0,3781 g CO_2, 0,1232 g H_2O. — 0,1112 g Subst.: 0,3283 g CO_2, 0,1066 g H_2O.

$C_{64}H_{102}O_5$	Ber.	C 80,77	H 10,81
$C_{63}H_{102}O_5$	„	„ 80,53	„ 10,95
	Gef.	„ 80,37, 80,52	„ 10,72, 10,73.

0,3786 g Subst. in 9,794 g Benzol: $\Delta = 0{,}202^0$.

$C_{64}H_{102}O_5$	Ber.	M 951	Gef. M 984
$C_{63}H_{102}O_5$	„	„ 939.	

Capsanthin-dipalmitat. Darstellung aus 1,6 g Farbstoff in 10 ccm Pyridin, 5 ccm Palmitylchlorid. Das mit Hilfe von Methylalkohol gewonnene Rohprodukt ergab, 3mal aus Benzol–Methylalkohol umkrystallisiert, ein fast völlig reines Präparat (3,4 g), das zur Analyse noch 2mal umgeschieden wurde. Schmelzp. 85°. Makroskopisch dem Myristinsäureester ähnlich, unter dem Mikroskop sieht man ein dem Physalien

ziemlich ähnliches Bild. In der Löslichkeit steht der Ester dem Myristat nahe.

0,1357 g Subst.: 0,4008 g CO_2, 0,1357 g H_2O.

$C_{68}H_{110}O_5$	Ber.	C 81,04	H 11,01
$C_{67}H_{110}O_5$	„	„ 80,81	„ 11,14
	Gef.	„ 80,55	„ 11,19.

0,2679 g Subst. in 10,34 g Benzol: $\Delta = 0{,}148^0$.

$C_{68}H_{110}O_5$	Ber.	M 1007	Gef. M 900
$C_{67}H_{110}O_5$	„	„ 995.	

Spaltung des perhydrierten Esters: 0,7975 g Subst. lieferten 0,3890 g Palmitinsäure und 0,4383 g Capsanthin, entsprechend 2,0 Molen Säure auf 1 Molekül Farbstoff.

Capsanthin-distearat. Darstellung aus 2,5 g Capsanthin, 10 ccm Pyridin, 5 g Stearylchlorid, später $^1/_2$ Liter absol. Methylalkohol. Ausbeute, nach 2maligem Umkrystallisieren aus Benzol–Holzgeist: 4,0 g. Schmelzp. 84° (schrumpft früher zusammen). Der Ester ist dem Palmitat in bezug auf Aussehen und Löslichkeit außerordentlich ähnlich. Zur Analyse wurde er noch 2mal, wie angegeben, umgefällt.

0,1262 g Subst.: 0,3766 g CO_2, 0,1272 g H_2O.

$C_{72}H_{118}O_5$	Ber.	C 81,28	H 11,19
$C_{71}H_{118}O_5$	„	„ 81,07	„ 11,32
	Gef.	„ 81,38	„ 11,28.

0,4336 g Subst. in 9,562 g Benzol: $\Delta = 0{,}230^0$.

$C_{72}H_{118}O_5$	Ber.	M 1063	Gef. M 1013
$C_{71}H_{118}O_5$	„	„ 1051.	

Spaltung des Perhydrokörpers: 1,1558 g ergaben 0,6341 g Palmitinsäure und 0,5852 g Perhydro-capsanthin. Gef. 2,1 Mole Säure auf 1 Mol Capsanthin.

Capsanthin-dioleat. 0,2 g Farbstoff, 1 ccm Pyridin und 1 ccm Ölsäurechlorid. Auf Zusatz des Methylalkohols schied sich keine krystallisierte Substanz, sondern ein tiefrotes Öl ab, das in der Kältemischung sehr leicht erstarrte und sodann nadelige Struktur aufwies. Nach Dekantieren der überstehenden Flüssigkeit haben wir den Ester in wenig Schwefelkohlenstoff aufgenommen und bei Eiskälte mit vorgekühltem Methylalkohol, der unter Schütteln, vorsichtig hinzugefügt wurde, gefällt. Gebogene, rote Nadeln, die dem natürlichen, rohen Estergemisch sehr ähnlich aussehen, doch schon bei Zimmertemperatur schmelzen. In Methylalkohol leichter löslich als der Palmitin- oder Stearinsäureester.

Capsanthin-dibenzoat. Bereitet aus 0,8 g Capsanthin, 3 ccm Pyridin, 1 g Benzoylchlorid; Verarbeitung, wie beschrieben. Schmelzp. 121—122°.[1]) Voluminöses, rotes Pulver,

[1]) Zuweilen gelang es, den Schmelzpunkt bis auf 160° zu steigern.

das aus mikroskopischen, zarten, roten Nadeln besteht. Krystallisiert man aus Schwefelkohlenstoff–Alkohol um, so erscheinen aufeinandergehäufte Blättchen, die im Sonnenlicht glitzern. Sie sind scheinbar in der Mitte dicker, sonst so dünn, daß die Umrisse oft nicht gut wahrgenommen werden. Etwas seltener sieht man sichel-, zigarren-, teils sechseckförmige Formen. Die Löslichkeit in niederen Alkoholen ist größer als diejenige der Fettsäureester, so daß die Umscheidung aus Benzol–Holzgeist hier mit größeren Verlusten verbunden ist.

0,1546 g Subst.: 0,4589 g CO_2, 0,1150 g H_2O.

$C_{50}H_{58}O_5$	Ber.	C 81,25	H 7,92
$C_{49}H_{58}O_5$	„	„ 80,94	„ 8,04
	Gef.	„ 80,95	„ 8,32.

0,3374 g Subst. in 10,13 g Benzol: $\Delta = 0{,}223^0$. — 0,2039 g Subst. in 10,01 g Benzol: $\Delta = 0{,}138^0$.

$C_{50}H_{58}O_5$	Ber.	M 738	Gef. M 768, 759.
$C_{49}H_{58}O_5$	„	„ 726.	

0,3575 g Ester gaben bei der Spaltung 0,1022 g Benzoesäure, entsprechend 1,8 Molen.

Die Konstitution des Brechweinsteins;

von *Hans Reihlen* und *Erich Hezel.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen.)

(Eingelaufen am 8. Mai 1931.)

Für den Brechweinstein sind im Lauf der Zeit so ziemlich alle stöchiometrisch möglichen Formeln in Vorschlag gebracht worden, ohne daß eine Einigung erzielt wurde. Schon über das Molekulargewicht gehen die Meinungen auseinander. Da die meisten Salze der Brechweinsäure[1]) mit $^1/_2$, $^3/_2$, $^5/_2$ usw.

[1]) Wir benutzen dieses Wort, weil „Antimonylweinsäure", wie wir sehen werden, nicht richtig ist, und weil die korrekte Bezeichnung „Antimon-(III)-weinsäure" zu Verwechslungen mit der Antimon-triweinsäure $Sb(C_4H_5O_6)_3$ führen könnte.

Wasser krystallisieren und wasserfreie Salze bisher unbekannt waren, lag die Vermutung nahe, daß die übliche Formel zu verdoppeln sei.

Außerdem fand Kahlenberg[1]), daß die molekulare Gefrierpunktserniedrigung kleiner ist als der einfachen Formel, unter der Voraussetzung weitgehender Dissoziation in die Ionen, entspricht und schloß daraus ebenfalls auf das doppelte Molekulargewicht. Indessen ist dieser Schluß nicht zwingend. Alle carbonsauren Salze neigen zur Assoziation, wie schon aus der Existenz der sauren Acetate, des Kaliumtetraoxalats usw. hervorgeht. Der Assoziationsgrad hängt nicht nur von der absoluten Konzentration, sondern auch vom Sättigungsgrad ab. Man muß deshalb die *Änderung* der Gefrierpunktserniedrigung mit der Konzentration untersuchen, um auf das wahre Molekulargewicht schließen zu können. Beim Brechweinstein selbst ist das wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht gut möglich.[2]) Wir haben deshalb für diese Messungen den sehr viel leichter löslichen Natrium-Brechweinstein benutzt.

Ein Maß für die Änderung der Teilchenzahl mit der Verdünnung erhält man durch Multiplikation der gemessenen Gefrierpunktserniedrigung Δt mit dem Volumen der Lösung pro Mol. Diese Größe wird nach Raoult als Δ mol bezeichnet. Dividiert man sie durch die kryoskopische Konstante des Lösungsmittels, so erhält man die Anzahl Teilchen N, die ein Molekül des gelösten Stoffes bei der betreffenden Verdünnung liefert.

Bestünde das Anion des Brechweinsteins aus 2 Antimonatomen und 2 Weinsäureresten, so müßte Δ mol $= 27{,}9$ bzw. $N = \frac{27{,}9}{18{,}6} = 1{,}5$ (bezogen auf das monomolekulare Brechweinsteinmolekül) einen oberen Grenzwert darstellen.

In Fig. 1 ist nun Δt, Δ mol und N als Ordinate gegen die Molarität der Lösung (bzw. des bequemen Maßstabs wegen deren Logarithmus) als Abszisse aufgetragen, und man sieht, daß der Wert von $N = 1{,}5$ keinen Grenzwert darstellt, sondern schon bei mäßig verdünnten Lösungen (etwa $^{n}/_{35}$) überschritten wird.[3])

---

[1]) Ph. Ch. **17**, 605 (1895).

[2]) Die bei 0° gesättigte Lösung ist etwa $^{1}/_{10}$-n.; Δt würde also selbst bei völliger Dissoziation nur 0,372° betragen.

[3]) Daß der steile Anstieg der Kurve nicht durch Hydrolyse hervorgerufen wird, wird S. 220 zeigen.

Der Brechweinstein ist somit in verdünnten Lösungen monomolekular gelöst.

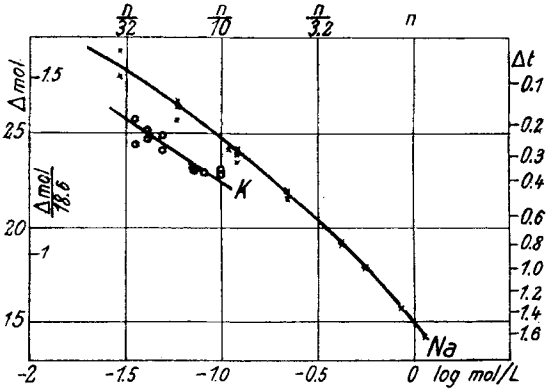


Fig. 1. Δt (rechts) bezieht sich auf die Kurve des Natriumsalzes.

Der Einfluß der Vergrößerung des Sättigungsgrades und des Kationenvolumens ist deutlich erkennbar, insofern als die Werte für die schwer lösliche Kaliumverbindung ein wenig niedriger liegen als für die leicht lösliche Natriumverbindung.

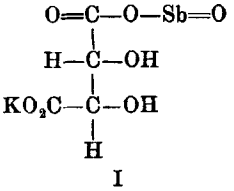
Um sicher zu sein, daß das Krystallwasser wirklich als solches gebunden ist und nicht etwa als Aquomolekül zum komplexen Anion gehört, haben wir zwei gut krystallisierende Salze der Brechweinsäure mit besonders großen Kationen, nämlich das *α-Phenäthylammonium-* und das *α-p-Nitrophenäthylammonium*-Salz dargestellt. Beide krystallisieren wasserfrei.

Außer Zweifel steht ferner, daß eine Carboxylgruppe der Weinsäure an das Antimon gebunden ist, weil die Verbindung nur schwach sauer reagiert, und daß die zweite Carboxylgruppe der Brechweinsäure nicht an das Antimon gebunden ist, weil sie sich außerordentlich leicht verestern läßt.[1])

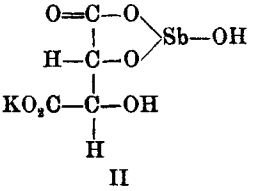
Daß aber die noch heute viel benutzte Formulierung des Brechweinsteins als Kaliumantimonyltartrat (I) — sie stammt

[1]) In den komplexen Tartraten ist das Alkali durchaus nicht immer an die Carboxylgruppe gebunden, wie schon daraus hervorgeht, daß das Kupfer-dinatriumtartrat $Na_2CuC_4O_6H_2$ nicht neutral, sondern nicht neutral, sondern sehr stark alkalisch reagiert.

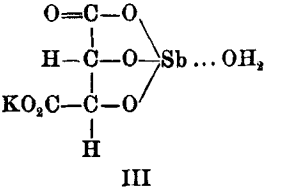
von Peligot — nicht richtig sein kann, ist sicher, denn irgendwie müssen die Hydroxylgruppen an der komplexen Bindung beteiligt sein. Die Formel II trägt zwar dieser Notwendigkeit Rechnung, läßt aber nicht verstehen, warum weder Mesoweinsäure noch Äpfelsäure eine dem Brechweinstein entsprechende Antimonverbindung bilden.



I



II



III

Bleibt also die Formel III. Sie unterscheidet sich von der Schiffschen Formel[1]) nur durch den Zusatz des mit einer Nebenvalenz an das Antimonatom gebundenen Aquomoleküls. Die Änderung scheint zunächst ziemlich bedeutungslos, ist aber tatsächlich, wie unten gezeigt wird, wichtig.

Bedenklich erscheinen allerdings auf den ersten Blick die Spannungsverhältnisse in unserm Formelbild III. Schreiben wir aber die Kohlenstoffkette geknickt (Formel VIII, S. 221) oder betrachten wir das Modell Fig. 2, so verschwinden diese Bedenken, denn wir brauchen uns nur Antimon und Sauerstoff des Ringsystems durch Kohlenstoff ersetzt zu denken, um das Gerippe eines Camphers vor uns zu sehen. Sterisch unmöglich ist aber die neuerdings vorgeschlagene Formulierung[2]), nach der gleichzeitig beide Carboxyl- und Hydroxylgruppen an das Antimonatom gebunden sein sollen.

Um die Formel III zu beweisen, haben wir versucht, das Aquomolekül am Antimon durch Pyridin zu ersetzen, wie uns[3]) das früher bei dem aquo-tribrenzcatechin-arsensauren Kalium (IV) gelungen war.

IV $[H_2O..As(OC_6H_4O)_3]K \longrightarrow [Py..As(OC_6H_4O)_3]K$.

Es gelang das jedoch nicht; Brechweinstein wird aus seiner wäßrigen Lösung durch Pyridin unverändert aus-

[1]) A. **104**, 329 (1857); **125**, 143 (1863).
[2]) H. Schmidt, Z. Ang. **43**, 963 (1930).
[3]) Z. a. Ch. **144**, 218 (1925).

gefällt. Dagegen erhielten wir beim Umsatz von Bariumbrechweinstein mit schwefelsaurem Pyridin eine gut krystallisierende, stark sauer reagierende Pyridinverbindung, die ein Molekül Wasser weniger enthält. als dem Pyridiniumsalz nach den Formeln I—III zukommen müßte. Eine eindeutige Entscheidung, ob der Körper die Säure (V) oder das Salz (VI) ist, können wir nicht treffen.

V $[Py..SbC_4H_2O_6]H$ VI $[SbC_4H_2O_6]H.Py$ VII $[H_2O..SbC_4H_2O_6]H.Py$

Da aber das Drehungsvermögen dieser Verbindung im Gegensatz zu dem des Brechweinsteins mit der Verdünnung stark ansteigt und als Grenzwert den des Brechweinsteins erreicht,

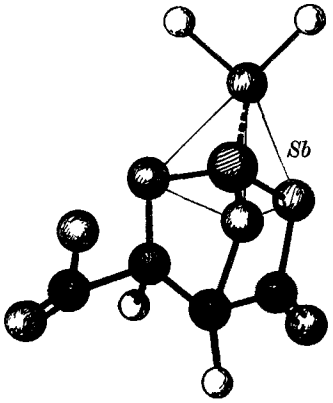


Fig. 2.

nehmen wir an, daß im festen Zustand die Pyridinosäure V vorliegt und diese in Lösung in das normale Aquo-pyridiniumsalz VII übergeht.

Jedenfalls genügt schon die Existenz dieser Pyridinverbindung, um zu beweisen, daß auch die Formel II für den Brechweinstein nicht richtig sein kann, weil sie ein Sauerstoff- und zwei Wasserstoffatome zu viel enthält.

Wenn das Aquomolekül in III nur durch Nebenvalenz gebunden ist, so ist ferner mit Bestimmtheit zu erwarten, daß seine Bindefestigkeit um so kleiner sein wird, je kleiner das Ionenvolumen des Kations gewählt wird. Das ist auch durchaus der Fall. Während das Kaliumsalz das fragliche

Wassermolekül erst bei Temperaturen über 120° langsam abgibt, läßt sich die Natriumverbindung schon bei Zimmertemperatur im Vakuum fast völlig entwässern. Die freie Säure selbst ist überhaupt nur in der Anhydroform bekannt, und es liegt kein Grund mehr vor, sie als Lacton zu betrachten, wie dies unter Zugrundelegung der Antimonylformel notwendig war.[1]) Auch die Analyse des n-Butylesters der Brechweinsäure von W. G. Christiansen und Norten[2]) stimmt viel besser auf die Anhydroformel analog VI als auf die Antimonylformel oder Aquoformel analog VII.

Eine weitere Prüfung unserer Formel III ist auf folgende Weise möglich:

Böeseken[3]) hat bekanntlich gezeigt, daß die Neigung zur Komplexbildung zwischen Borsäure und Diolverbindungen als ein Maß dafür betrachtet werden kann, bei welchem Bruchteil der in Lösung vorhandenen Diolmoleküle die beiden OH-Gruppen sich in cis-Stellung befinden, da nur dieser Bruchteil im Gleichgewicht mit dem Komplex steht.

Nun befinden sich in der Wein- und Mesoweinsäure die beiden Carboxylgruppen auch in Lösung in trans-Stellung.[4]) Dasselbe gilt für unsere Brechweinsteinformel, während, wenn wir hier die Weinsäure durch Mesoweinsäure ersetzen, indem wir an dem zweiten Kohlenstoffatom von links in Fig. 2 das Wasserstoffatom und die Carboxylgruppe vertauschen, diese in cis-Stellung zur ersten Carboxylgruppe kommt. Es ist also zu erwarten, daß das Gleichgewicht $C_4H_5O_6K + Sb(OH)_3 \rightleftharpoons C_4H_4O_7SbK + 2\,H_2O$ bei der Weinsäure weit mehr auf der rechten Seite liegen wird als bei der Meso-

[1]) J. Bougault, C. r. **142**, 585 (1906).

[2]) Am. Soc. **47**, 880 (1925), berechnet für die Aquoformel 35,5 Proc. Sb, für die Anhydroformel 37,6 Proc., gefunden 37,2 Proc.

[3]) R. **40**, 553 (1921).

[4]) Die wichtigsten Gründe für diese Annahme sind: die Unfähigkeit dieser Säuren zur Anhydridbildung; der relativ kleine Unterschied zwischen der 1. und 2. Dissoziationskonstante, deren Verhältnis nach R. Kuhn u. Wagner-Jauregg, B. **61**, 495 (1928), für die d-Weinsäure 20, für die Mesoweinsäure 48 beträgt, und die Verschiedenheit der Dipolmomente der Wein- und Mesoweinsäureester. R. L. Wolf, Trans. Far. **26**, 315 (1930).

weinsäure, mit anderen Worten, daß der Meso-brechweinstein weniger beständig sein wird als der gewöhnliche Brechweinstein.

Wir fanden, daß eine $^1/_{10}$-molare Lösung von saurem Kaliummesotartrat bei Zimmertemperatur tatsächlich nicht ein, sondern nur etwa 0,7 Atome Antimon in Lösung zu halten vermag, und es gelang uns nicht, aus solchen Lösungen den Mesobrechweinstein zu isolieren. Der erwartete Unterschied zwischen Wein- und Mesoweinsäure ist also in hohem Maß vorhanden. Er muß in all den Fällen verschwinden, wo die Weinsäure sich nicht als Diolverbindung, sondern als einfache Oxysäure verhält. Dies ist z. B. bei den Kupfer–Alkalitartraten der Fall, deren Ähnlichkeit mit den entsprechenden Malaten schon lange bekannt ist. Da hier die komplexe Bindung des Kupferatoms durch je eine Carboxyl- und Hydroxylgruppe zustande kommt, ist die Stellung der zweiten Hydroxylgruppe naturgemäß ohne Einfluß auf das komplexe Ringsystem.

Tatsächlich verhalten sich, wie in unserer nächsten Arbeit gezeigt werden wird, wein- und mesoweinsaures Natrium gegenüber Kupferionen vollkommen gleichartig.

In unserer Brechweinsteinformel ist ferner das *Antimonatom selbst asymmetrisch, und zwar ist seine Konfiguration durch die der Weinsäure bestimmt.*

Die tiefgreifende Änderung der Symmetrieverhältnisse, die das Weinsäuremolekül durch den Eintritt des Antimonatoms erfährt, drückt sich besonders deutlich in der außerordentlichen Steigerung des optischen Drehvermögens aus. In der Tabelle sind einige Werte des molaren Drehvermögens einer $^n/_{10}$-Brechweinsteinlösung und einer $^2/_{10}$-Seignettesalzlösung sowie das Verhältnis der beiden Werte zusammengestellt.

Die Messungen wurden in einem 4 dm-Rohr bei 20° ausgeführt. Als Monochromator diente ein geradsichtiges Spektroskop.

Wellenlänge in $\mu\mu$	436	450	500	550	600	650
[M] Brechweinstein	+1010	920	700	555	450	375
[M] Seignettesalz	+ 116	108	88	72	60	50
$\frac{M_{Brech.}}{M_{Seig.}}$	8,7	8,5	8,0	7,7	7,6	7,5

Die Tabelle zeigt, daß die Rotationsdispersion des Brechweinsteins im sichtbaren Spektralgebiet keine Anomalie zeigt, mit abnehmender Wellenlänge jedoch steiler ansteigt als die des Tartrations.

Schließlich erklärt, wie wir sehen werden, die neue Formel die schon lange bekannte Tatsache, daß Brechweinstein zwar, ganz wie die analogen Bor(III)- und Arsen(III)-alkalitartrate, ziemlich stark sauer reagiert, sich aber von diesen sehr charakteristisch dadurch unterscheidet, daß sein Drehvermögen von der Konzentration fast vollkommen unabhängig ist, während das der beiden letztgenannten Verbindungen mit der Verdünnung sehr stark zurückgeht und dem Grenzwert des Weinsäureions zustrebt.[1])

Es beweist das, daß die Bor- und Arsenverbindungen hydrolytisch nach der Gleichung (1) zerfallen:

(1) $$K[AsC_4O_6H_2.OH_2] + aqu = HK[C_4O_6H_4] + As(OH)_3.$$

Der Rückgang des Drehvermögens mit der Verdünnung ist ein unmittelbares Maß für das Fortschreiten der Hydrolyse, und die saure Reaktion der Lösung erscheint hier als selbstverständliche Folge der Bildung von Kaliumbitartrat.

Der Brechweinstein erleidet eine Hydrolyse im Sinn der Gleichung (1) offenbar nur in sehr geringem Maß, denn sonst müßte auch hier das Drehvermögen mit der Verdünnung zurückgehen und außerdem das sehr schwer lösliche $Sb(OH)_3$ ausfallen. Die ziemlich stark saure Reaktion des Brechweinsteins — eine 0,2 n-Lösung in Leitfähigkeitswasser ergab mit der Chinhydronelektrode, bei 16° gemessen, ein p_H von 4,2 — muß hier im wesentlichen durch eine andere Reaktion zustande kommen.

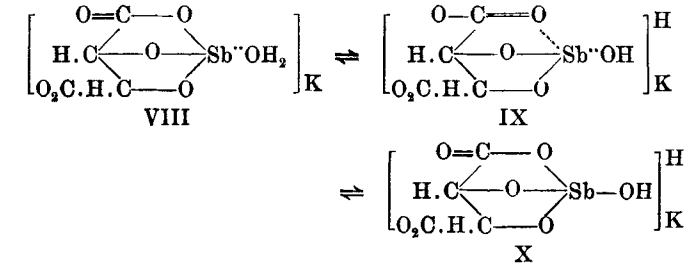
Wir betrachten als ihre Hauptursache das an das Antimon gebundene Aquomolekül, denn Aquomoleküle, die an drei- und höherwertige Metallatome gebunden sind, spalten sehr häufig Wasserstoffionen ab.

Nach Gleichung (2) wird die neutral reagierende Aquoform VIII in einem — selbstverständlich von der Konzen-

[1]) Hädrich, Ph. Ch. **12**, 494 (1893). Präzisionsmessungen siehe Grossmann u. Wieneke, Ph. Ch. **54**, 412 (1906).

tration unabhängigen — Gleichgewicht mit der sauer reagierenden Hydroxoform IX stehen. Unter Verschiebung der Haupt- und Nebenvalenzen kann letztere auch als X formuliert werden.

(2)



VIII IX X

Den Übergang von VIII in X könnte man als eine intramolekulare Hydrolyse bezeichnen.

Von der Konzentration abhängig ist selbstverständlich nach wie vor der Dissoziationsgrad der Verbindungen IX bzw. X. Da aber die Wasserstoffionenkonzentration nur etwa $^1/_{3000}$ der Brechweinsteinkonzentration beträgt, kann sich die Änderung der Menge des dissoziierten Anteils, auch wenn sie relativ genommen groß ist, wegen ihrer absoluten Kleinheit nicht in einer Änderung des Drehvermögens bemerkbar machen.

Versuche.

Die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung wurde in geschlossener Apparatur mit elektromagnetischer Rührung vorgenommen.

Zur Reinigung wurde der Natrium-brechweinstein aus Wasser mit Alkohol ausgefällt und dann im Hochvakuum bei Zimmertemperatur scharf getrocknet, wobei außer den $2^1/_2$ Mol Krystallwasser noch $^1/_2$ Mol des Konstitutionswassers abgegeben werden, das in Lösung wieder aufgenommen wird. Die dadurch bedingte Korrektur ist bei den angegebenen Zahlen berücksichtigt.

g Subst. in 10,0 g H_2O .	4,08	1,47	0,776	0,423	0,211	0,105
Δt	1,653	0,801	0,479	0,285	0,156	0,085
Δ Mol	14,3	19,2	21,8	23,9	26,3	28,7

Für das Kaliumsalz fanden wir:

g Subst. in 10,0 g H_2O .	0,273	0,238	0,164	0,137
Δt	0,187	0,166	0,119	0,102
Δ Mol	22,9	23,3	24,4	24,0

Alle Werte für Δt sind gemittelt aus 4 Ablesungen. Die mittlere Streuung betrug $\pm$ 0,003°, die maximale $\pm$ 0,006°.

α-Phenäthyl- und p-Nitro-phenäthyl-ammoniumsalz der Brechweinsäure.

94 g brechweinsaures Barium[1]) in 300 ccm Wasser werden mit 30 g α-Phenäthylamin und 62,5 ccm 4n-H_2SO_4 umgesetzt. Das Filtrat wird im Vakuum stark konzentriert, mit Alkohol und Äther gefällt und der Körper aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln, sehr leicht löslich in H_2O, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther. Fraktionierte Krystallisation führte nicht zu einer Trennung in d- und l-Phenäthylammoniumsalz.

0,2005 g Subst.: 9,79 ccm $^n/_{10}$-J. — 0,1602 g Subst.: 0,2071 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,3495 g Subst.: 11,5 ccm N_2 (26°, 735 mm).

$SbC_{12}H_{14}O_6N.H_2O$ (407,9)	Ber.	Sb 29,9	C 35,4	H 3,94	N 3,43
	Gef.	„ 29,8	„ 35,3	„ 4,2	„ 3,6 .
Für ein Salz mit $^1/_2H_2O$	Ber.	Sb 29,3	C 34,6.		

Die entsprechende *p-Nitroverbindung* ist ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. Zur Darstellung wurden 75 g Bariumbrechweinstein in 300 g siedendem Wasser mit 47 g p-Nitrophenäthyl-ammonium-sulfat (siehe unten) umgesetzt und heiß vom Bariumsulfat abfiltriert. Ausbeute beim Abkühlen etwa 100 g (90 Proc.) farblose Krystalle.

0,2435 g Subst.: 10,69 ccm $^n/_{10}$-J. — 0,3574 g Subst.: 0,4147 g CO_2, 0,1087 g H_2O.

$SbC_{12}H_{13}O_8N_2.H_2O$ (452,9)	Ber.	Sb 26,85	C 31,78	H 3,33
	Gef.	„ 26,8	„ 31,7	„ 3,4 .

Es gelang nicht durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus der 15 fachen Menge Wasser das vorliegende Racemat zu spalten.

p-Nitro-α-phenäthylamin.

50 g rac. α-Phenäthylamin[2]) wurden unter Kühlung in 50 ccm Essigsäureanhydrid eingerührt und dann $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, in 1 Liter Wasser gegeben und turbiniert, bis das zuerst aus-

---

[1]) Die Literatur gibt für den Wassergehalt dieses schwerlöslichen Salzes verschiedene Werte an. Nach unsern Analysen enthält es 2 Mol Wasser.

Ber.	Sb 32,7	C 12,89	H 1,63
Gef.	„ 32,5	„ 12,8	„ 1,8 .

[2]) Dargestellt nach Wallach, A. **343**, 61 (1905), aus Acetophenon und Ammoniumformiat. Diese Methode ist nach unserer Erfahrung der der Reduktion des Oxims vorzuziehen.

fallende Öl krystallisiert. Ausbeute 62 g Acetylverbindung (93 Proc.). Schmelzp. 75°.[1]) Siedep.$_{15\ mm}$ 176°.

60 g der scharf getrockneten Acetylverbindung werden in 110 ccm konz. Schwefelsäure unter Kühlung gelöst und durch Zutropfen von 25 ccm konz. Salpetersäure unter Rühren nitriert. Die Temperatur soll dabei nicht über +15° steigen (Eis-Kochsalzkühlung). Nach 12 Stdn. gibt man die Masse auf Eis, dann in viel Wasser und bringt das Öl durch Rühren zur Krystallisation. Die Krystalle werden mit Äther angerieben, abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Schmelzp. (nach 2maligem Umkrystallisieren aus Essigester) 122°. Ausbeute 50 g (65 Proc.) Acetyl-Verbindung.

0,1045 g Subst.: 0,2199 g CO_2, 0,0565 g H_2O. — 0,1283 g Subst.: 15,5 ccm N_2 (18°, 728 mm).

$C_{10}H_{12}N_2O_3$ (208) Ber. C 57,7 H 5,82 N 13,5
Gef. „ 57,5 „ 6,0 „ 13,6.

Um die p-Stellung der Nitrogruppe sicherzustellen, wurde 1 g Substanz mit 3,6 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser auf dem Wasserbad oxydiert, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die ausfallende p-Nitrobenzoesäure zeigt sofort den richtigen Schmelzpunkt von 238°.

Die Acetylverbindung wurde durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure verseift, das Amin durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und im Vakuum destilliert. Siedep.$_{14\ mm}$ 162°; im Hochvakuum 100°.

Das nicht ganz farblose Öl erstarrt bei Eiskühlung. Schmelzp. 27°. Wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Petroläther.

Zieht an der Luft Kohlensäure an, aber weniger schnell als das nicht nitrierte Amin.

Das farblose salzsaure Salz ist in Wasser mäßig löslich.

0,2356 g Subst.: 23,03 ccm $^n/_{20}$ $AgNO_3$. — 0,1171 g Subst.: 14,7 ccm N_2 (21°, 732 mm).

$C_8H_{11}O_2N_2Cl$ (202,6) Ber. Cl 17,5 N 13,8 Gef. Cl 17,4 N 14,0.

Spaltungsversuche mit dem sauren Tartrat und Malat hatten keinen Erfolg.

Das Sulfat krystallisiert in langen Nadeln mit 2 Mol Krystallwasser.

0,1998 g Subst.: 0,0995 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{22}O_8N_2S + 2H_2O$ (466,4) Ber. 21,0, Gef. 20,97 Proc. H_2SO_4.

Pyridinverbindung der Brechweinsäure.

Eine Aufschlämmung von 80 g brechweinsaurem Barium in 300 ccm Wasser wird mit 20 g Pyridin und 6 ccm konz.

[1]) Kann u. Tafel, B. 27, 2307 (1894), geben den Schmelzpunkt zu 57° an. Vermutlich liegt ein Druckfehler vor.

Schwefelsäure versetzt, 5 Stunden geschüttelt und die filtrierte Lösung auf 200 ccm eingedampft. Nach Zusatz von etwas Pyridin krystallisieren in der Kälte etwa 20 g brechweinsaures Pyridin aus. Weitere 30 g können durch Alkoholzusatz ausgefällt werden.

Farblose Krystalle, leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

0,1596 g Subst.: 9,20 ccm $^n/_{10}$ J. — 0,2309 g Subst.: 0,2644 g CO_2, 0,0536 g H_2O. — 0,3155 g Subst.: 11,9 ccm N_2 (24°, 735 mm).

$SbC_9H_8O_6N$	(347,9)	Ber.	Sb 35,0	C	31,1	H	2,33	N 4,02
		Gef.	„ 35,0	„	31,2	„	2,6	„ 4,2.

Das Drehvermögen nimmt mit der Verdünnung stark zu. Die in Klammern beigefügten Zahlen bedeuten Gramm Substanz zu 100 ccm in Wasser gelöst.

$[M]_{D18°}$ (20) + 376; (10) 420; (4) 426; (2) 440; (1) 452°.

Löslichkeit von Antimontrioxyd in saurem Kaliumtartrat und Kaliummesotartrat.

In einem 100 ccm Meßkölbchen wurden 1,46 g Sb_2O_3 (0,01 g Atom Sb) in 20,0 ccm 4n-Salzsäure in der Wärme gelöst und nach dem Erkalten 1,68 g Mesoweinsäurehydrat bzw. 1,50 g Weinsäure (0,01 Mol) in 25 ccm Wasser zugesetzt. Unter Umschütteln ließen wir dann bei 20° 45,0 ccm 2n-KOH zufließen. Schließlich wird auf 100 ccm aufgefüllt.

Während nun bei dem Versuch mit Weinsäure das zunächst ausgefällte Antimontrioxydhydrat in wenigen Minuten bis auf eine leichte Opalescenz in Lösung geht, bleibt bei dem Versuch mit Mesoweinsäure ein starker Niederschlag bestehen, der sich in kurzer Zeit vollständig absetzt.

In der überstehenden Lösung wurde jodometrisch der Gehalt an gelöstem Antimon bestimmt. Sie enthielt pro Mol Mesoweinsäure nach 3 Stunden 0,688, nach 7 Stunden 0,692, nach 3 Tagen 0,700, nach 12 bzw. 24 Tagen 0,714 g Atome Antimon.

Das Gleichgewicht hatte sich also schon nach 3 Stunden nahezu vollständig eingestellt. Es liegt unter den gegebenen Bedingungen ($^n/_{10}$-Lösung, 20°) bei der Weinsäure praktisch quantitativ, bei der Mesoweinsäure nur zu 71 Proc. auf der Seite der Komplexbildung.

Der *Notgemeinschaft* sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Untersuchungen über Pinakone und Pinakoline;

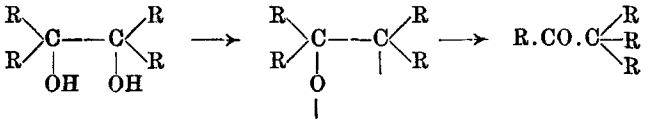
von *Ernst Bergmann* und *Werner Schuchardt.*

Mit 1 Figur im Text.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingelaufen am 31. April 1931.)

Unter den intramolekularen Umlagerungsreaktionen nimmt die Pinakolin-Umlagerung insofern eine Sonderstellung ein, als für ihre Bearbeitung durch das Tiffeneau[1])-Meerweinsche[2]) Reaktionsschema ein gewisser theoretischer Abschluß erreicht zu sein scheint.[3]) Die genannten Forscher nehmen an, daß bei der Wasserabspaltung aus einem Pinakon das ganze Hydroxyl auf der einen, das Hydroxylwasserstoffatom auf der anderen Seite beansprucht werden und daß ein Diradikal entsteht. Dieses Radikal stabilisiert sich in der Weise, daß von dem Kohlenstoffatom, an dem ein Sauerstoffatom übriggeblieben ist, unter Ausbildung einer Carbonylgruppe ein Ligand nach dem dreiwertigen Kohlenstoffatom wandert:

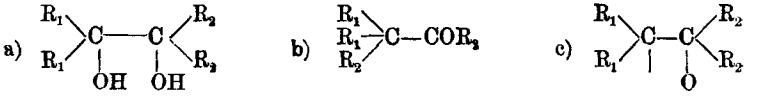


Meerwein[2]) hat insbesondere aus seinen experimentellen Ergebnissen den Schluß gezogen, daß die Hydroxylgruppe bei der Pinakolinumlagerung sich stets von dem Kohlenstoffatom abtrennt, dessen andere beide Liganden die größere Valenzbeanspruchung besitzen. Wenn beispielsweise aus einem Pinakon der allgemeinen Formel a das Pinakolin b entsteht,

[1]) A. ch. [8] **10**, 346, 375 (1907).

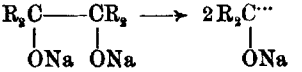
[2]) A. **376**, 152 (1910); A. **396**, 200 (1913); A. **405**, 129 (1914); A. **417**, 255 (1918); A. **419**, 121 (1919).

[3]) Eine etwas andersartige Theorie der Pinakolinumlagerung ist im Laufe der letzten Jahre von Ramart-Lucas [C. r. **185**, 561, 718 (1927); C. r. **186**, 39, 1848 (1928); Bl. [4] **45**, 718 (1928)] aufgestellt worden.



so kann das im Sinne der skizzierten Theorie nur über das Zwischenprodukt c erfolgen. Die Gruppe R_1 besitzt also eine größere Valenzbeanspruchung als die Gruppe R_2. In der Folgezeit ist diese Methode der Bestimmung der Valenzbeanspruchung als eine der wichtigsten und vielleicht sogar die wichtigste bezeichnet worden.

Für den Fall der aromatischen Pinakone schien uns diese Auffassung deswegen etwas unbefriedigend, weil sie die Tatsache nicht berücksichtigt, daß solche Verbindungen zwischen den Äthan-Kohlenstoffatomen eine schwache Stelle besitzen, eine Tatsache, die in gleicher Weise aus der Dissoziation der Alkali-pinakonate in Metallketyle[1])



und aus der Disproportionierung der Pinakone zu Ketonen und Hydrolen folgt, welch letztere zweifellos gleichfalls über die Zwischenstufe freier Radikale verläuft.

Die Versuche, über die wir im folgenden berichten, scheinen uns zur Klärung der Fragen beizutragen die man in bezug auf den Mechanismus der Pinakolinumlagerung aufwerfen kann. Es haben sich einige neue Gesichtspunkte ergeben, unter denen die Versuche fortgesetzt werden. Wir möchten aus diesem Grunde eine eingehende Diskussion der theoretischen Fragen noch verschieben.

Bei der Ausführung der vorliegenden Versuche haben uns Mittel der *Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft* zur Verfügung gestanden. Wir möchten auch an dieser Stelle dafür unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

I. Über den Mechanismus der Gombergschen Pinakonsynthese.

Gomberg und seinen Mitarbeitern[2]) verdanken wir die Beobachtung, daß die Behandlung aromatischer Ketone mit

[1]) W. Schlenk u. Mitarbeiter, B. **44**, 1182 (1911); B. **46**, 2840 (1913); B. **47**, 473 (1914).

[2]) Am. Soc. **49**, 236, 2584 (1927); Am. Soc. **51**, 2229, 2238 (1929).

Magnesium und Jod und die anschließende Hydrolyse des Reaktionsproduktes in vorzüglicher Ausbeute zu den entsprechenden Pinakonen führt. Gomberg hat festgestellt, daß die angewandten benzolisch-ätherischen Lösungen der Ketone Magnesium und Jod im Verhältnis 1 : 1 aufnehmen und daraus folgenden Schluß auf den Reaktionsmechanismus gezogen: Magnesium und Jod bilden ein Magnesiumsubjodid der Formel MgJ. Dieses verhält sich wie ein freies Alkalimetall und addiert sich an ein Molekül Keton unter Bildung eines Ketyls, dessen Existenz in der Lösung aus dem auftretenden, auffallenden Farbenspiel erhellt. Hydrolysiert man die Ketyllösung, so bildet sich basisches Magnesiumjodid und das Diaryloxymethyl, das sich mit seinesgleichen paarweise zu Pinakon stabilisiert.[1])

$$2R_2CO + 2MgJ \longrightarrow 2R_2C(OMgJ) \longrightarrow R_2C(OH)-(OH)CR_2$$

Gegen diese Auffassung sprechen gewichtige Bedenken.

1. Nach den Arbeiten von Schlenk und seinen Schülern[2]) führt die hydrolytische Zersetzung von Metallketylen nicht zur Bildung von Pinakonen, sondern unter Disproportionierung zur Bildung gleicher Mengen Keton und Hydrol. Nur im Falle des Benzophenon-ketyls konnte in Spuren Benzpinakon gefaßt werden.

2. Die von Gomberg beschriebenen Farben seiner Reaktionsflüssigkeiten sind nicht die Farben der Ketyle, sondern die Farben der Dialkaliverbindungen, etwa des Benzophenondinatriums. Daß hier nicht etwa die Verwendung von Magnesium an Stelle von Natrium und Kalium zu Trugschlüssen führen kann, ergibt sich aus noch unveröffentlichten Arbeiten von Schlenk und Willstädt[3]), nach denen auch die Erdalkalimetalle z. B. mit Phenyl-biphenylketon zuerst das grüne Ketyl und dann die violette gesättigte Metallverbindung geben.

[1]) Diese Auffassung ist sowohl in den zahlreichen Arbeiten von Gomberg und seinen Schülern, als auch in einer Arbeit von Gilman u. R. E. Brown [Am. Soc. **52**, 1128 (1930)] nicht immer ganz streng festgehalten worden. Es finden sich mitunter Andeutungen, die der oben weiterhin vertretenen Theorie nahekommen, was der Vollständigkeit halber hier kurz erwähnt sei. [2]) a. a. O. [3]) Diss. Berlin 1928.

3. Aus energetischen Überlegungen, die vor kurzer Zeit Thilo und Rabinowitsch[1]) angestellt haben, ergibt sich mit einiger Sicherheit, daß ein Magnesiumjodür nicht existieren kann.

In Wirklichkeit dürfte sich die Gombergsche Pinakonsynthese folgendermaßen abspielen.

Magnesium, das durch die Verwendung von Jod außerordentlich aktiviert ist, addiert sich an den Sauerstoff zweier Ketonmoleküle. Die an den beiden Kohlenstoffatomen dabei frei werdenden Valenzen sättigen sich miteinander ab und liefern so einen Fünfring, der als solcher beständig ist und auch bei der Hydrolyse, bei der das Magnesium durch Wasserstoff ersetzt wird, an der C–C-Bindung nicht gesprengt wird. Die formulierte Magnesiumverbindung ist farblos.[2])

$$2\,R_2CO + Mg \longrightarrow R_2\overset{\dot{}}{C}\overset{O\text{–}Mg\text{–}O}{\text{——}}\overset{\dot{}}{C}R_2$$

Die Farbe der Reaktionsflüssigkeit beruht darauf, daß sich in geringen Mengen nicht nur ein halbes, sondern ein ganzes Atom Magnesium an die Doppelbindung addiert, wodurch auch die Farben richtig gedeutet werden. Daß es sich hier um geringe Mengen handelt, ergibt sich aus der außerordentlich geringen Intensität, die auch nicht im entferntesten heranreicht an die Farbintensität auch verdünnter Lösungen eines Ketyls oder einer Ketondialkaliverbindung.[3])

---

[1]) Ph. Ch. B **6**, 284 (1930).

[2]) Diese farblose Verbindung kann natürlich an der Äthanbindung dissoziieren, was sich aus den Arbeiten von Wittig [B. **61**, 854, 1627 (1928); B. **62**, 1405 (1929)] über Ringspannung und Radikaldissoziation folgern läßt. Das Radikal wird auch farbig sein müssen. Colorimetrische Messungen, wie sie von Gomberg u. J. C. Bailar jr. [Am. Soc. **51**, 2234 (1929)] ausgeführt worden sind, können demnach kein exaktes Bild der Sachlage geben.

[3]) Die kürzlich [Am. Soc. **53**, 1525 (1931)] von Bachmann studierte Einwirkung von „Magnesiumsubjodid" auf Azobenzol verläuft durchaus so, wie es nach den obigen Überlegungen zu erwarten ist. „Magnesiumsubjodid" verhält sich nicht wie Natrium oder Kalium, die chinhydron-artige Additionsprodukte liefern, sondern gibt — so wie Magnesiumamalgam nach Versuchen aus unserem Laboratorium — ein echtes Derivat des Hydrazobenzols $C_6H_5.N\text{—}N.C_6H_5$ (Mg).

Daß das verwendete Magnesium durch die Jodeinwirkung nur in bekannter Weise aktiviert wird, ergibt sich auch aus der von Gilman und Brown[1]) gemachten Beobachtung, daß Magnesiumamalgam genau denselben Effekt hervorruft wie das angebliche Magnesiumsubjodid, und ebenso aus einer gelegentlichen Beobachtung von Hatt[2]) daß die Verwendung großer Mengen Jod in manchen Fällen weniger durchschlagenden Erfolg besitzt, als die Anwendung kleiner Jodkonzentrationen. Im übrigen ist auch die Feststellung Gombergs, daß seine Ketonlösungen Magnesium und Jod im Verhältnis 1 : 1 enthalten, leicht mit der oben entwickelten Theorie in Einklang zu bringen. Man weiß durch eine Arbeit von W. Schlenk und W. Schlenk jun.[3]), daß die Natur der Grignardlösungen nicht einfach durch die klassische Formel RMgX wiedergegeben werden kann, sondern daß sie einem Gleichgewichtszustand

$$2\,RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$$

entspricht. Man hätte im vorliegenden Fall etwa anzunehmen, daß der aus dem aktivierten Magnesium gebildete magnesiumorganische Fünfring zu einer Doppelverbindung mit Magnesiumjodid zusammentrete. Der Beweis für diese Auffassung ließ sich in Anlehnung an die zitierte Arbeit von Schlenk in sehr einfacher Weise dadurch erbringen, daß die klare Reaktionslösung mit einer kleinen Menge Dioxan versetzt wurde, was zur Bildung eines krystallinen Niederschlags führte, daß die Lösung filtriert und neuerdings mit Dioxan versetzt wurde und so fort. Man erhält so eine Reihe von Krystallisaten, von denen nach dem Gombergschen Schema zu erwarten ist, daß in ihnen das Verhältnis Mg : J stets 1 : 1 ist, während nach der oben vertretenen, neuen Auffassung die Zusammensetzung der Niederschläge von dem Unterschied in der Löslichkeit des Magnesiumjodid-Dioxanats und Magnesiumfünfring-Dioxanats abhängt. Sind die beiden Dioxanate gleich löslich, so werden alle Niederschläge gleich zusammengesetzt sein. Ist das nicht der Fall, so wird das Verhältnis Mg : J in ihnen in gesetzmäßiger Weise sich ändern. Wir konnten im Phenyl-

[1]) a. a. O. [2]) Soc. **1929**, 1623. [3]) B. **62**, 920 (1929).

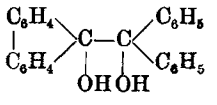
α-naphthylketon ein Objekt ausfindig machen, das unsere Annahme aufs beste bestätigte. Magnesiumjodid–Dioxanat ist schwerer löslich als die Dioxanverbindung des Fünfrings, reichert sich daher in den ersten Fraktionen an. In fünf Fällungen wurde das Verhältnis Mg : J 1. 1 : 1,42; 2. 1 : 1,53; 3. 1 : 0,90; 4. 1 : 0,59; 5. 1 : 0,43 gefunden.

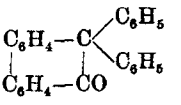
Wenn somit auch der Mechanismus der Pinakonbildung ein anderer ist, als Gomberg vermutet hat, so wird dadurch die Güte seiner Methode keineswegs beeinträchtigt. Die Anwendung der Gombergschen Methodik hat überhaupt erst einen Teil der in den folgenden Kapiteln zu beschreibenden Versuche ermöglicht.

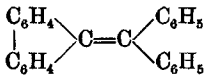
II. Über einige Fälle von Pinakolinumlagerungen in der Fluorenreihe.

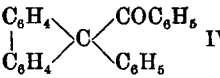
Die Pinakolinumlagerung des 1-Biphenylen-2,2-diphenylglykols (I) ist von Meerwein[1]) eingehend studiert worden. Die Verbindung ließ sich durch Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure in 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II) umwandeln, eine Reaktion, die Meerwein folgendermaßen deutet:

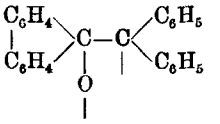
Wie man aus der Chemie der Hexaaryläthane weiß, beansprucht eine Biphenylengruppe weniger Valenz als zwei Phenyle. Infolgedessen wird das Hydroxyl auf der Diphenylmethan-Seite mit dem Wasserstoffatom auf der Fluoren-Seite austreten; es bildet sich das Radikal V A, das sich unter

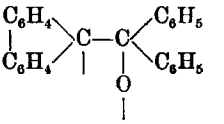

I


II


III


IV


V A


V B

[1]) A. **396**, 244 (1913).

Ringerweiterung zu II stabilisiert. Wie Meerwein selbst hervorhebt, wird die Sachlage in diesem so einfach erscheinenden Fall durch die Tatsache kompliziert, daß die Oxydation des Benzhydryliden-fluorens (III) zu Phenyl-benzoyl-fluoren (IV) führt[1]), eine Reaktion, die in Anlehnung an die Meerwein-Tiffeneausche Auffassung über ein Zwischenprodukt V B verlaufen muß, von dem man sich vorstellen kann, daß es gleichfalls aus dem bei der Oxydation von (III) gebildeten Pinakon (I) unter Wasserabspaltung entsteht. Meerwein hat die Annahme gemacht, daß sich in diesem letzteren Falle primär das Äthylenoxyd bildet und dieses sich prinzipiell andersartig umlagert als das ihm entsprechende Pinakon. Diese Annahme scheint deshalb gezwungen, weil man auch für die Äthylenoxyde annimmt, daß ihre Umlagerung zu Carbonylverbindungen über dieselben Zwischenprodukte führt wie die Pinakolinumlagerung.[2])

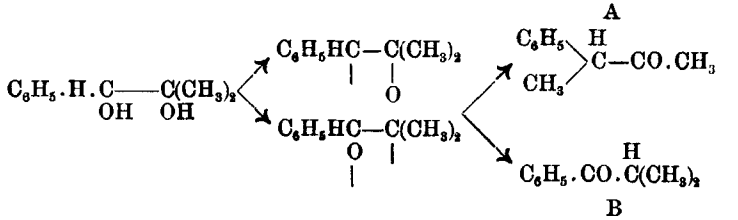
In der Tat konnten wir zeigen, daß die Sachlage eine andere ist. Es ließ sich zwar bestätigen, daß aus dem fraglichen Pinakon bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und in derselben Weise bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II) entsteht. Aber der Versuch der Pinakolinumlagerung mit Acetylchlorid und Thionylchlorid führte zum 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren (IV). Die naheliegende Annahme, daß überhaupt das primäre Umlagerungsprodukt unseres Glykols nicht 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II), sondern 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren (IV) ist, konnten wir in einwandfreier Weise dadurch stützen, daß wir zeigten: 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren (IV) läßt sich durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und 24stündiges Stehen — das sind die Bedingungen der Meerweinschen Versuche — glatt in 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II) überführen. Das wahre Produkt der Pinakolinumlagerung ist 9-Phenyl-9-benzoyl-

[1]) Klinger u. Lonnes, B. **29**, 2152 (1896); s. auch Meerwein, A. **396**, 207 u. ff. (1913).

[2]) Einem Briefwechsel mit Frl. J. Lévy-Paris verdanken wir die Kenntnis der Tatsache, daß auch bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Benzhydryliden-fluoren (III) neben dem erwarteten Äthylenoxyd sich Phenyl-benzoyl-fluoren (IV) bildet.

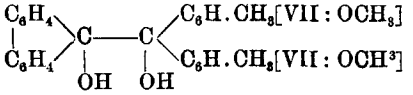
fluoren (IV), welches nach der Meerweinschen Auffassung der Verknüpfung zwischen Reaktionsverlauf und Valenzbeanspruchung niemals hätte auftreten können. Die Meerwein-Tiffeneausche Auffassung erweist sich damit als zu eng.

Die Umwandlung von 9-Phenyl-9-benzoyl-fluoren (IV) in 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II) ist zweifellos überraschend, und es dürfte außerordentlich schwer sein, eine plausible Deutung für diesen Reaktionsmechanismus ausfindig zu machen. Glücklicherweise ist die Beobachtung nicht analogielos. Bei der Umlagerung des 1-Phenyl-2,2-dimethyl-äthylenglykols können rein formal zwei Pinakoline entstehen, das Dimethyl-acetophenon und das 1-Phenyl-1-methyl-aceton.

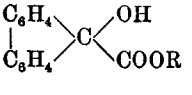


In Wirklichkeit spielt sich ausschließlich Reaktion A ab. Nach einer Beobachtung von Faworski u. Tschilingaren[1]) lagert sich nun das Produkt der Reaktion B, das man auf einem anderen Weg hergestellt hat, glatt in das Produkt der Reaktion A um, wenn man es bei hoher Temperatur auf Chlorzink tropfen läßt.

Wir haben noch zwei Analoga der Verbindung I synthetisiert, nämlich das 1-Biphenylen-2,2-di-p-tolyl-äthylenglykol (VI) und das 1-Biphenylen-2,2-di-p-anisyl-äthylenglykol (VII), indem wir auf den 9-Oxy-fluoren-9-carbonsäureester (VIII) p-Anisyl-magnesiumbromid bzw. p-Tolyl-magnesiumjodid einwirken ließen.



VI



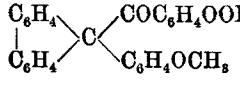
VIII

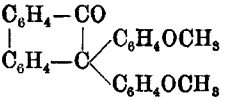
Aus diesen Verbindungen konnten wir bei allen Versuchen der Umlagerung nur je ein Pinakolin[2]) erhalten. Theo-

[1]) C. r. 182, 221 (1926).

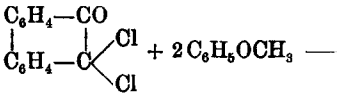
[2]) Im Falle der methoxylhaltigen Verbindung wurden mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphoroxychlorid offenbar die Methoxylgruppen angegriffen.

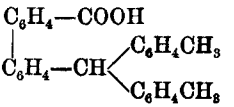
retisch kann sich aus VII 9-p-Anisyl-9-p-anisoyl-fluoren (IX) oder 9,9-Di-p-anisyl-phenanthron-(10) (X) bilden.


IX


X

Wir haben diese beiden Verbindungen synthetisiert, die letztere durch Einwirkung von Anisol und Aluminiumchlorid auf 9,9-Dichlor-phenanthron-(10) (XI):


XI


XII

die erstere auf folgendem Wege: Das aus Fluorenon und p-Methoxy-phenyl-magnesiumbromid leicht erhaltene Carbinol wurde in seinen Methyläther übergeführt, letzterer mit Natrium gespalten und auf das entstehende 9-p-Anisyl-fluorenyl-natrium $(C_6H_4)_2CNa \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, Anissäurechlorid einwirken gelassen. Das fragliche Pinakolin erwies sich als das Phenanthrenderivat X.

Auch für den Fall des 1-Biphenylen-2,2-di-p-tolyl-äthylenglykols (VI) konnten wir wahrscheinlich machen, daß die Pinakolinumlagerung zum 9,9-Di-p-tolyl-phenanthron-(10) (entspr. X) führt und nicht zum 9-p-Tolyl-9-p-toluyl-fluoren (entspr. IX). Letzterenfalls hätte die alkalische Spaltung des Pinakolins zu p-Methylbenzoesäure und 9-p-Tolyl-fluoren führen müssen. Diese Produkte entstehen nicht, sondern nur eine amorphe und nicht näher untersuchte Säure, der die Formel einer 2-(Di-p-methyl-benzhydryl)-biphenyl-2′-carbonsäure(XII) zukommen dürfte. Daß der Abbau des 9,9-Dimethyl-phenanthrons-(10) zu einem analogen Produkt führt, hat Meerwein[1]) gezeigt.

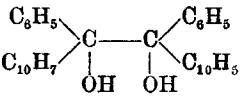
Im Falle der beiden zuletzt besprochenen Pinakone verläuft also die Pinakolinumlagerung anders als beim 1-Biphenylen-2,2-diphenyl-äthylenglykol. Jedenfalls ist gezeigt,

[1]) A. **396**, 248 (1913); s. auch im Falle des 9-Biphenylen-phenanthrons-(10) Klinger u. Lonnes, B. **29**, 2154 (1896).

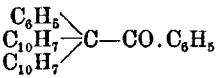
daß der Verlauf der Pinakolinumlagerung nicht nur von der Valenzbeanspruchung der Liganden, sondern auch von dem des dehydratisierenden Agens beeinflußt werden kann.[1])

III. Umlagerungen von Paaren diastereomerer Pinakone.

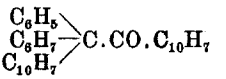
Wenn die Meerwein-Tiffeneausche Auffassung der Pinakolin-Umlagerung allgemeingültig wäre, müßten diastereomere Pinakone dieselben Pinakoline liefern, da ja die Valenzbeanspruchung der Liganden nichts mit ihrer räumlichen Lagerung zu tun hat. Andeutungen dafür, daß auch diese Überlegungen nicht den Tatsachen entsprechen, lagen bereits in einem Fall vor. Bachmann und Shankland[2]) haben durch die Reduktion von Phenyl-α-naphtylketon nach verschiedenen Methoden zwei diastereomere Pinakone (XIV) vom Schmelzp. 159° und 220° erhalten und haben festgestellt, daß die Verbindung vom Schmelzp. 220° bei der Pinakolinumlagerung in ein Produkt vom Schmelzp. 216° übergeht, das bei der alkalischen Hydrolyse Benzoesäure lieferte. Sie schreiben ihm deshalb die Formel eines Di-α-naphtyl-phenyl-benzoyl-methans (XV) zu.[3])



XIV



XV



XVI

Das Produkt vom Schmelzp. 232°, das aus dem Pinakon vom Schmelzp. 159° hervorgeht, erwies sich nach Bachmanns Versuchen gegen Alkalien resistent, so daß die Autoren keine Formel für diese Verbindung aufzustellen versuchten.

Es schien im Rahmen unserer Arbeit von Interesse, die Richtigkeit dieses Befundes sicherzustellen.

---

[1]) Ähnliche Beobachtungen sind bei anderen intramolekularen Umlagerungsreaktionen schon mitgeteilt worden.

[2]) Am. Soc. **51**, 306 (1929).

[3]) In der vorliegenden Arbeit ist aus Gründen der Anschaulichkeit stets die Tiffeneau-Meerweinsche Formulierungsweise beibehalten worden.

Wenn auch unser Ergebnis prinzipiell dasselbe war wie das der genannten Autoren — daß nämlich die beiden diastereomeren Pinakone sich verschieden umlagern —, so ließen sich doch die Detailangaben von Bachmann und Shankland nur teilweise bestätigen. Das Pinakon vom Schmelzpunkt 159° läßt sich glatt herstellen und zu einer Verbindung vom Schmelzp. 232° umlagern. Aber auch die Konstitution dieses Pinakolins ließ sich feststellen. Es erwies sich als identisch mit Diphenyl-α-naphtyl-α-naphtoyl-methan (XVI), dessen Entstehung, bei der in Frage stehenden Pinakolinumlagerung durch Wanderung eines Phenyls zu deuten ist.

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte so, daß das Diphenyl-α-naphtyl-carbinol in das entsprechende Chlormethan und dieses durch Behandlung mit 1 Proc. Natriumamalgam in die korrespondierende Natriumverbindung $(C_6H_5)_2CNa \cdot C_{10}H_7$ übergeführt wurde, auf die dann α-Naphtoylchlorid zur Einwirkung kam.

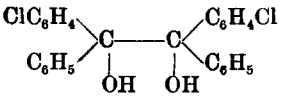
Ein Pinakon vom Schmelzp. 220° haben wir nie erhalten. Auch Hatt[1]) gibt an, daß das höherschmelzende Pinakon des Phenyl-α-naphtylketons den Schmelzp. 199° besitzt. Es wird besser als nach der Gombergschen Methode durch Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf α-Naphtoesäureester gewonnen. Bei allen Versuchen zur Pinakolinumlagerung entstanden amorphe Produkte, deren Natur aufzuklären wir nicht unternahmen. Jedenfalls bildet sich aus diesem Isomeren unter keinen Umständen das Diphenyl-α-naphtyl-α-naphtoylmethan (XVI).

Bei der Einwirkung von Magnesium und Jod auf Phenyl-α-naphtylketon wurde in fast allen Fällen ein Körper vom Schmelzp. 234° erhalten, den möglicherweise auch Bachmann u. Shankland in der Hand hatten. Wir vermuten das auf Grund folgender Tatsache: Die Chromsäureoxydation ergab ebenso Benzoesäure, wie nach Bachmann und Shankland die alkalische Hydrolyse ihres Produktes. Was diese Verbindung vom Schmelzp. 234° ist, darüber können wir keine Aussagen machen. Sicher ist es auf Grund unserer Analysen kein Pinakon, sondern enthält mehr Sauerstoff und zwar aktiven Sauerstoff, denn die Verbindung macht aus Kaliumjodid–Eisessig Jod frei.

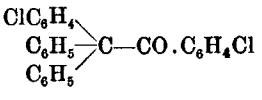
---

[1]) a. a. O.

In ganz analoger Weise haben wir auch an den beiden diastereomeren Pinakonen des o-Chlorbenzophenons[1]) (XVII) festgestellt, daß sie sich nicht ganz gleich bei der Pinakolinumlagerung verhalten. Zwar lieferte das tiefer schmelzende Isomere (Schmelzp. 164°) mit Acetylchlorid und mit einem Gemisch von Eisessig und 70-proc. Schwefelsäure, das höherschmelzende Isomere (Schmelzp. 186°) mit demselben Gemisch oder einem solchen von Eisessig und Jod und mit Thionylchlorid dasselbe Pinakolin vom Schmelzp. 139°, dem wir auf Grund der alkalischen Hydrolyse die Formel eines o-Chlortriphenyl-o-chlorbenzoyl-methans (XVIII) zuschreiben.[2]) Aber die Verbindung vom Schmelzp. 186° wird von Acetylchlorid nicht angegriffen; die vom Schmelzp. 164° reagiert mit Thionylchlorid nicht oder wenigstens (bei sehr langer Einwirkung) kompliziert, und zwar unter Verlust eines großen Teils des aromatisch gebundenen Chlors.



XVII



XVIII

IV. Über die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pinakone.

Von Erdmann[3]) ist festgestellt worden, daß die Einwirkung von Phenylisocyanat auf Benzpinakon zum α-Benzpinakolin führt. Das Phenylisocyanat geht dabei in Kohlendioxyd und Diphenylharnstoff über. Es schien von Interesse, zu untersuchen, ob ganz allgemein die Wasserabspaltung aus Pinakonen unter dem Einfluß von Phenylisocyanat — also unter Vermeidung von Wasserstoffionen — zu α-Pinakolinen führt. Unsere Versuche am Objekt der im II. Kapitel beschriebenen Pinakone der Fluorenreihe haben gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Aber sie haben zu einer

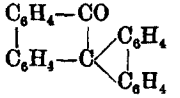
---

[1]) Hatt, Soc. **1929**, 1623; Koopal, R. **34**, 115 (1915) gibt für den Schmelzpunkt des von ihm erhaltenen Präparats „etwa 178° u. Zers." an.

[2]) Vgl. Koopal, a. a. O.

[3]) Diss. Rostock 1910.

äußerst merkwürdigen Beobachtung geführt: Erwärmt man ein Gemisch von Phenylisocyanat und einem solchen Pinakon, z. B. 1-Biphenylen-2,2-diphenyl-äthylenglykol (I), so findet schon bei 95° eine lebhafte Umsetzung statt, durch die das Phenylisocyanat in Diphenylharnstoff übergeführt wird, bei der also Wasser austritt. Was geschieht nun mit dem Pinakon? Es tritt keines der beiden bekannten Pinakoline auf, sondern aus dem Reaktionsgemisch kann neben Diphenylharnstoff 9-Biphenylen-phenanthron-(10) (XIX) und Benzophenon in Form seines Phenylhydrazons in bemerkenswerter Ausbeute isoliert werden. 9-Biphenylen-phenanthron-(10) (XIX) ist nun das Umlagerungsprodukt des Fluorenpinakons,

XIX 

so daß also die erwähnte Beobachtung zu folgender Auffassung führt: *Das Molekül zerreißt an der Äthanbindung.* Zwei Biphenylen-oxy-methyl-Reste vereinigen sich miteinander unter gleichzeitiger Wasserabspaltung zum 9-Biphenylen-phenanthron-(10) (XIX), der Diphenyl-oxymethyl-Rest stößt seinen Wasserstoff ab und geht in Benzophenon über.[1])

In genau derselben Weise zerreißt auch das 1-Biphenylen-2,2-di-p-tolyl-äthylenglykol (VI) an der Äthanbindung und stabilisiert sich symmetrisch: Neben Diphenylharnstoff entstand 9-Biphenylen-phenanthron-(10) (XIX) und Di-p-tolylketon. Überraschenderweise verlief die entsprechende Umsetzung mit dem 1-Biphenylen-2,2-di-p-anisyl-äthylenglykol (VII) ganz anders, ein Beweis dafür, wie schwer es ist, die Vielheit der Tatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenzufassen. Das genannte Pinakon ging nämlich einfach in 9,9-Di-p-anisyl-phenanthron (X) über.

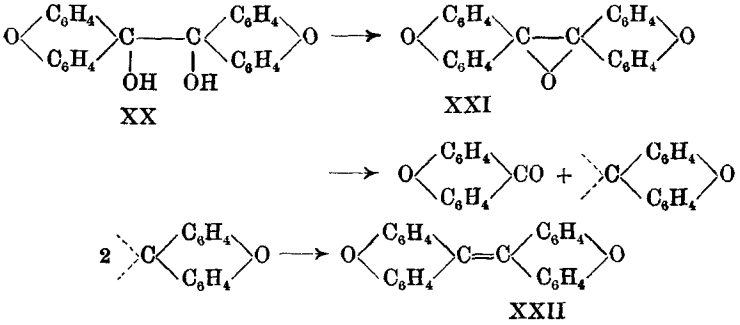
V. Versuche mit dem Xanthopinakon.

Das Ergebnis der Betrachtung des vorangehenden Kapitels, daß nämlich eine schwache Stelle in einem aromatischen

[1]) An sich wäre auch möglich, daß zwei Diphenyl-oxy-methyl-radikale sich zu Benzophenon und Benzhydrol disproportionieren; doch konnten trotz zahlreicher Versuche keine Anzeichen für das Auftreten letztgenannter Verbindung beobachtet werden.

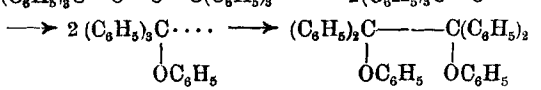
Pinakon in der Äthanbindung liegt, folgt auch aus den Versuchen, die wir mit dem Pinakon des Xanthons (XX) angestellt haben.

Die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Pinakon (XX) führt zu Dixanthylen (XXII), Xanthon und einer Substanz, die nach Analyse und chemischen Eigenschaften als Dixanthylperoxyd (XXIII) aufzufassen ist. Mit einiger Wahrscheinlichkeit läßt sich sagen, daß die Bildung der Substanzen auf zwei verschiedenen Wegen erfolgt. Xanthopinakon (XX) bildet zum Teil das α-Pinakolin (XXI), das nun in keineswegs analogieloser Reaktion[1]) nach folgendem Schema in Xanthon und Dixanthylen übergeht:



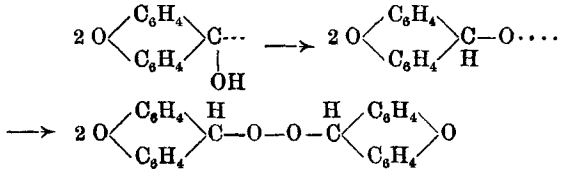
XX XXI XXII

Um die Bildung des Dixanthylperoxyds (XXIII) in ihrem Mechanismus verstehen zu können, sei an eine merkwürdige Beobachtung erinnert, die H. Wieland[2]) gemacht hat. Wenn Triphenyl-methyl-superoxyd erhitzt wird, so dissoziiert es in Radikale, fraglos in solche mit einwertigem Sauerstoff. Diese sind aber nicht beständig, sondern tautomerisieren sich durch Platztausch zwischen Phenyl und freier Valenz zu Diphenylphenoxy-methylradikalen, welche sich paarweise zu Benzpinakon-diphenyläther absättigen.



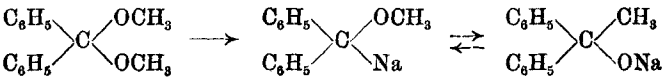
[1]) Vgl. Staudinger u. Siegwart, Helv. chem. act. **3**, 833 u. zw. 837 (1920). [2]) B. **44**, 2550 (1911).

Wenn wir annehmen, daß beim Xanthopinakon (XX) wenigstens teilweise eine Dissoziation der Äthanbindung stattfindet, so entsteht ein freies Radikal, an dem in ganz analoger Weise ein Platzwechsel zwischen Wasserstoff und freier Valenz stattfinden kann. Das bei diesem Platztausch entstehende Radikal mit einem einwertigen Sauerstoffatom dimerisiert sich zu Dixanthylperoxyd (XXIII):



XXIII

In diesem Zusammenhang sei noch auf eine von W. Schlenk und E. Bergmann[1]) entdeckte Tatsache hingewiesen. Wenn man Benzophenon-dimethyl-acetal mit Natrium behandelt, so wird eine Methoxylgruppe gegen Natrium ersetzt. Die entstehende Verbindung Diphenyl-methoxy-methyl-natrium ist aber nicht beständig, sondern lagert sich zum größten Teil, aber nicht ganz vollständig, in die Metallverbindung des Diphenyl-methyl-carbinols um.



Im vorigen Kapitel ist gezeigt worden, daß gerade bei Versuchen mit Phenylisocyanat Spaltung an der Äthanbindung leicht eintritt. Daher war es nicht überraschend, als auch bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf das Pinakon XX Xanthon erhalten wurde. Daneben entstand noch eine geringe Menge Dixanthyl.

Wir möchten es uns versagen, die vielen Möglichkeiten zu diskutieren, die das Auftreten dieser beiden Körper erklären könnte, und möchte nur der Vermutung Ausdruck geben, daß das schon oben formulierte Radikal mit einwertigem Sauerstoff zersetzt werden kann unter Entstehung von Xanthylresten, die zu Dixanthyl zusammentreten, und gleichzeitiger Bildung von Sauerstoffatomen. Letztere können nun Dixanthylen, das neben Xanthon in der oben angegebenen Weise aus α-Pinakolin entstanden zu denken ist, zu Xanthon oxydieren. Für einen solchen oder doch ganz ähnlichen Mechanismus spricht die Tatsache, daß Xanthon

[1]) A. **464**, 35 (1928).

im Reaktionsprodukt weitaus vorherrscht. Daß Dixanthylen leicht oxydierbar ist, steht in Einklang mit den sonstigen chemischen Eigenschaften dieses Körpers und mit der von uns beobachteten Tatsache, daß die Einwirkung von 70-proc. Schwefelsäure und Eisessig auf Xanthopinakon ausschließlich Xanthon liefert.[1]) Wir nehmen an, daß auch hier über das α-Pinakolin Xanthon und Dixanthylen gebildet werden, und daß letzteres bereits durch die konz. Schwefelsäure oxydativ zerrissen wird.

VI. Untersuchung über die Disproportionierung der Tetraarylpinakone.[2])

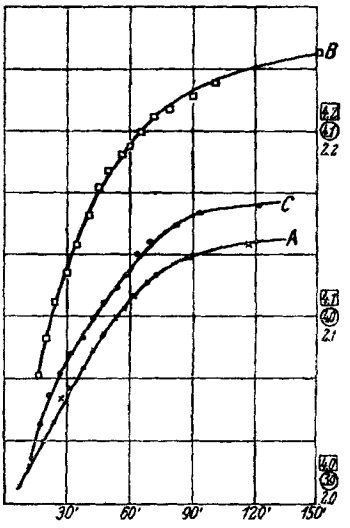
Nachdem sich an verschiedenen Punkten Anzeichen dafür ergeben hatten, daß eine sehr charakteristische Reaktion der aromatischen Pinakone die Dissoziation der Äthanbindung ist, suchten wir nach einem Mittel, um diese Dissoziation näher zu studieren. Wir wählten zur Erreichung unseres Zwecks die Disproportionierung der Tetraarylpinakone in Keton und sekundären Alkohol, die schon längere Zeit bekannt ist und die wir durch einfaches Erhitzen in geeigneten indifferenten Lösungsmitteln herbeiführen konnten. Bei der Auswertung unserer Versuche haben wir angenommen, daß die eigentliche Disproportionierung eine Sekundärreaktion ist, die sich in unmeßbar schnellem Ablauf an die relativ langsame Dissoziation der Tetraarylpinakone in Diaryl-oxy-methyl-radikale anschließt. Diese Annahme wird unter vielem anderem nahegelegt erstens durch die Hydrolyse der Metallketyle, bei der sich die fraglos zuerst entstehenden Dioxymethylradikale zu Keton und Hydrol disproportionieren, und zweitens durch die bekannte Tatsache, daß die Disproportionierung für freie Radikale wenigstens ebenso charakteristisch ist, wie ihre Dimerisation. Wenn diese Anschauung richtig ist, dann wird die Disproportionierung der Tetraarylpinakone ebenso von

[1]) Die Beobachtung von Gomberg u. Bachmann [Am. Soc. **49**, 254 (1927)], daß bei der Einwirkung von Eisessig und 70-proc. Schwefelsäure auf das Pinakon (XX) nur Dixanthylen (XXII) entsteht, haben wir nicht bestätigen können.

[2]) Kinetische Untersuchungen an Pinakonen sind bisher kaum ausgeführt worden. Meerburg [R. **24**, 131 (1905); vgl. R. **28**, 267, 270 (1909)] hat qualitativ in einem einzigen Fall nachgewiesen, daß die Pinakolinumlagerung monomolekular verläuft.

der Valenzbeanspruchung der Liganden beeinflußt werden wie die Dissoziationstendenz entsprechender Hexaaryläthane.

Die Möglichkeit zu exakten physikalischen Aussagen ergibt sich in unserem Fall auf Grund der Tatsache, daß bei der Dissoziation bzw. der dazugehörigen Disproportionierung aus einem Molekül zwei entstehen. Wenn man also ein Lösungsmittel findet, in dem beim Siedepunkt die zu verfolgende Reaktion mit geeigneter Geschwindigkeit verläuft, so ist es durch eine einfache ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung — nämlich durch Verfolgung der Siedetemperatur in Abhängigkeit von der Versuchsdauer — möglich, die Dissoziationsgeschwindigkeit der Pinakone kinetisch zu messen. Wir haben eine Reihe solcher Messungen durchgeführt und können folgendes sagen: Die Reaktionen verlaufen monomolekular, wie aus den drei Kurven des nebenstehenden Diagramms hervorgeht. Kurve B und C entsprechen zwei Messungen des Zerfalls von Benzpinakon in Chlorbenzol als Lösungsmittel, Kurve A dem Zerfall in m-Xylol. Aus den im experimentellen Teil angegebenen Zahlen ergeben sich als Geschwindigkeitskonstanten des Benzpinakon-Zerfalls in Chlorbenzol $K_1 = 0{,}005589$ und $K_2 = 0{,}006018$, im Mittel $K = 0{,}005803$. Für die Zerfallsgeschwindigkeit in m-Xylol ergibt sich die Konstante zu 0,008122. Da nun m-Xylol bei 137°, Chlorbenzol bei 130° siedet, läßt sich nach der bekannten Gleichung



$$U = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \ln \frac{K_2}{K_1}$$

die Aktivierungswärme des Benzpinakonzerfalls berechnen. Sie beträgt 15700 cal. Dieser Wert entspricht größenord-

nungsmäßig der Erwartung[1]), denn Hexaphenyl-äthan besitzt eine Aktivierungswärme von etwa 13000 cal.[2]) Dimethyl-dixanthyl, von dem geringere Dissoziationstendenz von vornherein zu erwarten ist, eine solche von 32000—36000 cal.[3]) Immerhin möchten wir unseren Wert als vorläufig betrachten. Er muß durch weitere Versuche genauer bestimmt werden, wobei insbesondere nur Geschwindigkeitskonstanten verglichen werden dürften, die im selben Lösungsmittel bestimmt worden sind, indem dessen Siedepunkt durch Veränderung des Druckes variiert wird. Ebenso vorläufig sind die noch folgenden Zahlen zu verstehen. Es sollte zunächst nur qualitativ gezeigt werden, daß eine ausbaufähige und ausbauwürdige Methode vorliegt.[4])

Diphenyl-dixanthyl dissoziiert erheblich stärker als Hexaphenyläthan.[5]) Man sollte also erwarten, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit des Xanthopinakons erheblich größer ist als die von Benzpinakon. Dies ist in der Tat der Fall. In m-Xylol und Chlorbenzol verläuft die Disproportionierung praktisch unmeßbar schnell. In siedendem Toluol bestimmten wir die Konstante zu 0,001830, was bei einer Temperatur von 130° etwa einer Konstanten von 0,027 entsprechen würde. Für das Pinakon des Phenyl-α-naphtylketons vom Schmelzpunkt 159° ergab sich in einer einzigen in m-Xylol durchgeführten Meß-

[1]) Die Sachlage beim Benzpinakon wird dadurch etwas kompliziert, daß beim Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln nicht nur Disproportionierung stattfindet, sondern auch α-Benzpinakolin entsteht. Das gebildete Wasser destilliert sofort in die kälteren Teile des Apparats hinaus. Über diese Komplikation für die Rechnung ist im experimentellen Teil alles Nötige gesagt; sie erschwert die Rechnung, vermindert aber keineswegs ihre Genauigkeit. Im übrigen dürfte in der Bildung von α-Benzpinakolin durch Erhitzen in Chlorbenzol oder Xylol die beste Methode der Darstellung dieser sonst recht schwer zugänglichen Verbindung liegen.

[2]) Ziegler u. Ewald, A. **473**, 163 (1929); Ziegler, Ewald u. Orth, A. **479**, 277 (1930).

[3]) Conant u. Evans, Am. Soc. **51**, 1925 (1929).

[4]) Unseren Befunden ordnet sich gut die Beobachtung von Thörner und Zincke (B. **13**, 645 [1880]) ein, daß Acetophenon-pinakon bei 280 bis 300°, Aceton-pinakon bei Rotglut vollständige Disproportionierung erleidet.

[5]) Gomberg, A. **370**, 158 (1909); Schlenk, A. **394**, 185 (1912).

reihe die Konstante zu 0,01181, also durchaus in der erwarteten Größe. Für das hochschmelzende Pinakon vom o-Chlorbenzophenon wurden in zwei Meßreihen die Konstanten 0,01413 und 0,01213 (in m-Xylol) gefunden. Leider ist der zum Vergleich erforderliche Dissoziationsgrad eines o-chlorsubstituierten Hexaphenyläthans unbekannt; möglicherweise ist die auffallende Größe dieser Konstanten durch einen o-Effekt bewirkt.

Das zu den Messungen verwandte o-Chlorbenzophenonpinakon war das hochschmelzende Isomere. Erhitzen in siedendem Toluol wandelte das niederschmelzende Isomere quantitativ in das hochschmelzende um. Wir möchten in dieser Beobachtung eine besonders sichere Stütze für die von uns vertretene Auffassung sehen, daß der Disproportionierung der Tetraarylpinakone eine Radikaldissoziation vorausgeht.

Es ist eine feststehende, wenn auch noch nicht allgemein anerkannte Tatsache, daß Konfigurationswechsel an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom niemals spontan eintritt. Die beiden Schulfälle der sogenannten Autoracemisation, nämlich die des Brom-bernstein-säureesters[1]) und Pinens[2]) sind gerade in den letzten Jahren dahin aufgeklärt worden, daß Pinen einerseits bei der scheinbaren Autoracemisation eine Konstitutionsänderung unter Aufhebung der Asymmetrie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms erleidet, und daß andererseits Brom-bernsteinsäureester optisch völlig beständig ist, wenn man ihn von den letzten Säureresten, die ihm von der Darstellung anhaften, befreit hat. Konfigurationswechsel ist nur dann möglich, wenn Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet oder wenn das asymmetrische Kohlenstoffatom intermediär aufhört, asymmetrisch zu sein.[3]) Letzteres trifft in unserem Fall zu, wenn wir die Annahme machen, daß das Pinakon des o-Chlor-benzophenons in der siedenden Toluollösung in Radikale dissoziiert. An einem Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoffatom kann gewiß ein Platztausch der Substituenten außerordentlich leicht erfolgen.[4])

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind, wie erwähnt, vorläufiger Natur. Es hat sich aber erwiesen, daß einerseits die gemachte theoretische Annahme richtig ist, und daß anderer-

[1]) R. Kuhn u. Wagner-Jauregg, Naturwiss **17**, 103 (1929).

[2]) D. S. Smith, Am. Soc. **49**, 43 (1927); Conant u. Carson, Am. Soc. **51**, 3464 (1929); Am. Soc. **52**, 1935 (1930).

[3]) Vgl. R. Kuhn, Vortrag auf dem Solvay-Kongreß 1931.

[4]) Vgl. Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 109 (1928); Hatt, Soc. **1929**, 1623; Jones u. Mason, Am. Soc. **49**, 2528 (1927).

seits eine experimentelle Methode zur Lösung der angeschnittenen Probleme vorliegt. Hervorzuheben ist vielleicht die Tatsache, daß schon mit den einfachen uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln die Reproduzierbarkeit der Zahlenwerte eine recht gute war.

VII. Versuche mit Anthrapinakon.

Die Versuche über die Umlagerung des sogenannten Anthrapinakons (XXV), d. h. des Pinakons aus Anthron, sind in einem besonderen Kapitel zusammengefaßt, weil sie ein zum Teil von dem eigentlichen Thema der vorliegenden Arbeit abweichendes Interesse haben.

Von Schulze[1]) wurde festgestellt, daß die Einwirkung von Acetylchlorid auf Anthrapinakon (XXV) zu einem Kohlenwasserstoff führt, der bei 300° schmilzt, und über den weiter unten noch ausführlich zu sprechen sein wird. Barnett und Matthews[2]) andererseits erhielten bei der Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure neben einem Kohlenwasserstoff, von dem der Schmelzpunkt zu über 360° angegeben ist, eine dem Anthrapinakon gegenüber um ein Molekül wasserärmere Verbindung, die als α-Anthrapinakolin bezeichnet wurde. Wie bei den Arbeiten über das Dianthryl selbst, läßt die Reproduzierbarkeit dieser Angaben etwas zu wünschen übrig. Bei zahlreichen Versuchen der Einwirkung von Acetylchlorid auf das fragliche Pinakon konnte nur einmal der Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 300° erhalten werden, im allgemeinen entstand das α-Anthrapinakolin (XXVI).[3]) Daß diese Verbindung wirklich ein α-Pinakolin ist, ergibt sich aus der Beobachtung, daß es ebensowenig mit Grignardverbindungen reagiert wie α-Benzpinakolin, daß dagegen — übrigens im Gegensatz zu den bisherigen Literaturangaben — β-Benzpinakolin mit Phenylmagnesiumbromid, wenn man nur in der Kälte — zweckmäßig in einer zugeschmolzenen Stickstoffröhre — arbeitet, sich glatt in Pentaphenyl-äthylalkohol

[1]) B. **18**, 3034 (1885). [2]) Soc. **123**, 380 (1923).

[3]) Die Angabe von Barnett u. Matthews konnten wir nicht bestätigen, daß das Anthrapinakolin durch Kochen mit Eisessig–Salzsäure in Dianthryl übergeht.

überführen läßt. Daß sich hier ausnahmsweise nur das α-Pinakolin bildet, hat ohne Zweifel seinen Grund darin, daß die Bildung eines β-Pinakolins Ringerweiterung und Entstehung eines Siebenringes mit sich bringen würde.[1])

Was nun den Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 300° angeht, so ist darüber folgendes zu sagen: Liebermann und Gimbel[2]) erhielten durch Reduktion von Anthrachinon mit Zinn und Salzsäure einen Kohlenwasserstoff vom Schmelzp. 300°, den sie als 9,9′-Dianthryl (XXVII) auffaßten. Wie schon mehrfach festgestellt wurde, ist diese Angabe nicht reproduzierbar. Barnett u. Matthews behaupteten deshalb, daß das fragliche Produkt kein definiertes Individuum sei, und beschrieben Bianthryl vom Schmelzp. oberhalb 360°. Von W. Schlenk und E. Bergmann[3]), ferner von Barnett[4]) und endlich von Minajew u. Fedorow[5]) sind dann aber Methoden angegeben worden, welche — gewöhnlich in sehr schlechter Ausbeute — zu dem Dianthryl vom Schmelzp. 300° führten, so daß von Schlenk und Bergmann die Annahme ausgesprochen worden ist, es gäbe zwei verschiedene isomere 9,9′-Dianthryle. Als wir nun in einem Gemisch von Eisessig und 70-proc. Schwefelsäure ein Mittel fanden, um aus dem Pinakon in vorzüglicher Ausbeute das Produkt vom Schmelzpunkt 300° zu erhalten, widmeten wir uns erneut dem Studium der vorliegenden Frage. Es war zunächst die Möglichkeit gegeben, daß die Verbindung vom Schmelzp. 300° nicht die Formel eines Dianthryls, sondern die eines Dihydrodianthryls besaß. Besonders wollte Matthews[6]) ein Dihydrodianthryl vom Schmelzp. 298°—300° erhalten haben, dessen Identität mit unserem Produkt wir durch Mischschmelzpunkt nachwiesen. Durch Analyse eine Entscheidung über die Summenformel herbeizuführen, erschien wegen der Schwerverbrennlichkeit der ganzen Körperklasse aussichtslos. Hier konnte nur eine indirekte Analysenmethode helfen. War die Verbindung ein Dianthryl, so mußte sie vier Atome Natrium aufnehmen, andernfalls nur zwei. Wir setzten die erhaltene Natriumverbindung mit Benzylchlorid um und bestimmten das Verhältnis: zurückgewonnenes Dianthryl zu ionogenem Chlor. Das Verhältnis ergab sich zu 1 : 3,1, was unter Berücksichtigung der Versuchsgenauigkeit eindeutig für die Aufnahme von 4 Natriumatomen, also für die Formel eines 9,9′-Dianthryls spricht. Die Matthewssche Verbindung ist unrichtig formuliert.

Eine einfache Lösung des Problems ergab sich durch die Feststellung, daß auch die nach Barnett und Matthews

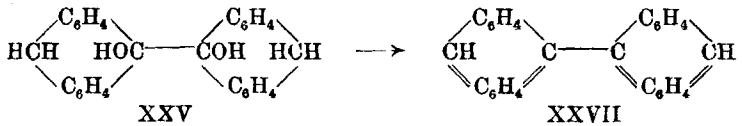
---

[1]) Einen solchen Siebenring hat Cook (Soc. **1928**, 58) ausgehend vom Benzalanthron erhalten.

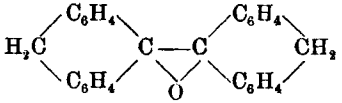
[2]) B. **20**, 1855 (1877).
[3]) A. **463**, 168 (1928).
[4]) Soc. **1929**, 813.
[5]) B. **62**, 2489 (1929).
[6]) Soc. **1926**, 236.

dargestellte Verbindung, für die die genannten Autoren den Schmelzpunkt oberhalb 360° angeben, bei 302° schmilzt und identisch ist mit dem von uns erhaltenen Dianthryl vom Schmelzp. 300—302°.[1])

Was endlich die Bildung des 9,9'-Dianthryls aus (XXVII) Anthrapinakon anlangt, so haben wir es mit einer Reaktion zu tun, die in keiner Beziehung zu der Pinakolinumlagerung steht, sondern einfach eine zweimalige transanellare Wasserabspaltung darstellt.



XXV XXVII



XXVI

Beschreibung der Versuche.

I. Über den Mechanismus der Gombergschen Pinakonsynthese.

Phenyl-α-naphtylketon[2]): Zu der aus 17,5 g Magnesium und 151,4 g α-Brom-naphtalin bereiteten Grignardlösung läßt man 50 g Benzonitril zutropfen. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salmiak und der üblichen Aufarbeitung erhält man ein Öl, das in 100 ccm Aceton gelöst und mit 200 ccm Wasser und 65 ccm konz. Salzsäure versetzt wird. Nachdem man die Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt hat, wird die ölige Schicht mit Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht wird mit Kalilauge und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und gibt nach dem Abdestillieren des Äthers und dem Anreiben mit Benzin 95 g Rohprodukt, das im Vakuum (15 mm) bei 223° übergeht. Schmelzp. 75°.

[1]) Das hochschmelzende Produkt ist möglicherweise ein bei dem außerordentlich häufigen, vorgeschriebenen Umkrystallisieren aus hochsiedenden Lösungsmitteln weiter verändertes Bianthryl (etwa durch Dehydrierung und Schließung neuer Ringe). Herr Prof. Barnett hatte die Freundlichkeit, uns mitzuteilen, daß er unsere Deutung — auch in bezug auf die Matthewssche Substanz — auf Grund eigener Erfahrungen für begründet hält.

[2]) Beilstein, VII, 510 (1925).

Fraktionierung der Mg-Verbindung.

5 g Phenyl-α-naphtylketon werden zu einer aus 2 g Magnesium und 6 g Jod in 40 ccm Äther und 40 ccm Benzol bereiteten Lösung gegeben und der Ansatz eine halbe Stunde unter Stickstoff im Schlenkrohr geschüttelt. Man filtriert vom unverbrauchten Magnesium ab und versetzt das Filtrat mit 1 ccm Dioxan. Nach 12 Stunden wird der ausgefallene krystalline Niederschlag abfiltriert und bei Zimmertemperatur getrocknet. Alle diese Manipulationen werden unter Stickstoff ausgeführt. Der getrocknete Niederschlag wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt, filtriert und im Filtrat das Verhältnis Magnesium zu Jod bestimmt. Magnesium wird als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung gebracht, während das Jod nach Volhard titriert wird [Analyse a)]. Dieses Verfahren wird noch viermal wiederholt, und zwar wird noch zweimal mit 1 ccm [Analyse b) und c)], dann einmal mit 2 ccm Dioxan (d) gefällt. Schließlich wird die übrigbleibende Lösung mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und auch in ihr in derselben Weise das Verhältnis Jod–Magnesium bestimmt (e).

a) 10 ccm Lösung: 74,0 mg MgP_2O_7; 9,38 ccm $AgNO_3$. Mg:J = 1:1,42
b) 10 ccm Lösung: 77,9 mg MgP_2O_7; 10,70 ccm $AgNO_3$. Mg:J = 1:1,53
c) 10 ccm Lösung: 42,3 mg MgP_2O_7; 3,42 ccm $AgNO_3$. Mg:J = 1:0,90
d) 20 ccm Lösung: 56,8 mg MgP_2O_7; 3,02 ccm $AgNO_3$. Mg:J = 1:0,59
e) 20 ccm Lösung: 98,4 mg MgP_2O_7; 3,80 ccm $AgNO_2$. Mg:J = 1:0,43

Bei der Hydrolyse der Restlösung wurde auch die organische Komponente isoliert: Es wurden 0,6 g Pinakon vom Schmelzp. 199° gefunden.

Die Anwendung desselben Verfahrens auf den Fall des Benzophenons führte zu keiner Fraktionierung. Im ersten Niederschlag war das Verhältnis Mg:J = 1:1,01. Hier ist offenbar im Sinne der Ausführungen im theoretischen Teil anzunehmen, daß die Löslichkeit des Magnesiumjodid-dioxanates und die des Fünfring-dioxanates gleich ist.

II. Über einige Fälle von Pinakolinumlagerungen in der Fluorenreihe.

1. *1-Biphenylen-2,2-diphenyl-äthylenglykol* (I).

Die Darstellung erfolgte nach Meerwein[1]), jedoch ausgehend vom *Methylester* (VIII) der Biphenylen-glykolsäure, der in der üblichen Weise unter Anwendung von konz. Schwefelsäure dargestellt wurde. Aus Propylalkohol Schmelzp. 159°.

Der Schmelzpunkt des Glykols (I) ist, was Meerwein bereits erwähnt hat, großen Schwankungen (120—150°) unterworfen. So zeigt

[1]) a. a. O.

es z. B. aus folgenden Lösungsmitteln umkrystallisiert die nachfolgenden Schmelzpunkte:

1. Benzin . . . . Schmelzp. 126—128°
2. Propylalkohol . Schmelzp. 134—137°
3. Benzol . . . . Schmelzp. 135—140°
4. Essigester. . . Schmelzp. 145—150°
5. Ligroin . . . Schmelzp. 120—125°

Daß das Glykol nach dem Trocknen bei 100° nicht etwa Lösungsmittel festhielt, zeigt die Analyse:

0,1497 g Subst.: 0,4721 g CO_2, 0,0745 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O_2$ Ber. C 85,7 H 5,5 Gef. C 86,0 H 5,6.

2. *Umlagerungsversuche.*[1])

1 g Glykol wird mit 20 ccm Acetylchlorid 5 Stunden gekocht. Die nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibenden Krystalle werden aus Propylalkohol und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 169°. Die Mischprobe erwies die Identität mit Phenyl-benzoyl-fluoren (IV).[1])

2 g Glykol werden mit 30 ccm Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird die Lösung auf Eis gegossen und alkalisch gemacht. Der Niederschlag wird getrocknet, aus Eisessig, dann aus Propylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 169°: Phenyl-benzoyl-fluoren (IV). Ausbeute: 0,8 g. Bei fünfmaliger Wiederholung des Versuches — die Ansätze unterschieden sich durch die Dauer des Erhitzens — entstand in einem Fall neben Phenyl-benzoyl-fluoren (IV) 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II).

20 ccm Phosphoroxychlorid werden mit 1,5 g Glykol 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf Eis gegossen und mit Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Krystallpulver wird aus Eisessig umkrystallisiert. Es erwies sich identisch mit 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II).[2]) Schmelzp. 193°. Ausbeute 0,7 g.

Dasselbe Umlagerungsprodukt wurde mit konz. Schwefelsäure erhalten, wie Meerwein bereits gezeigt hatte.

[1]) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 203 (1928).
[2]) Darstellung nach Schlenk u. Bergmann, A. **463**, 209 (1928).

Läßt man 0,5 g Phenyl-benzoyl-fluoren 24 Stunden mit 5 ccm konz. Schwefelsäure stehen, so erhält man nach dem Filtrieren durch Glaswolle und Eingießen in Wasser ein Krystallpulver, das bei 193° schmilzt und sich durch Mischprobe als 9,9-Diphenyl-phenanthron-(10) (II) erweist.

3. *1-Biphenylen-2,2-dianisyl-äthylenglykol* (VII).

18 g Biphenylen-glykolsäure-methylester (VIII) werden nach und nach zu einer aus 9 g Magnesium und 67 g p-Brom-anisol bereiteten Grignardlösung zugegeben. Man erhitzt dann 2 Stunden auf dem Wasserbad. Nach der üblichen Aufarbeitung bleibt ein Öl zurück, das viel Anisol enthält. Dieses wird im Vakuum abgedampft und der Rückstand in Aceton gelöst. Beim langsamen Verdunsten des Acetons scheiden sich Krystalle ab, die mit Methylalkohol verrieben und abgesaugt werden. Ausbeute: 11 g. Aus Benzol gewinnt man Krystallbenzol enthaltende, wohlausgebildete Drusen, die im allgemeinen bei 134—137° schmelzen — doch zeigte auch hier der Schmelzpunkt Schwankungen bis zu 35°.

4,629 mg Subst.: 13,385 mg CO_2, 2,36 mg H_2O. — 3,160 mg Subst.: 3,460 mg AgJ.

$C_{28}H_{24}O_4$	Ber.	C 79,4	H 5,7	OCH_3	14,6
	Gef.	„ 78,9	„ 5,7	„	14,5.

4. *Umlagerungsversuche.*

1,5 g Glykol (VII) werden mit 40 ccm Acetylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Zugeben des Glykols färbt sich die Lösung für einige Minuten rosa. Nach dem Abdestillieren des Acetylchlorids werden die hinterbleibenden krystalldurchsetzten Schmieren mit Eisessig angerieben und die erhaltenen Krystalle aus Propylalkohol umkrystallisiert. Rosetten vom Schmelzp. 150°. Ausbeute: 1 g. Die Mischprobe erwies, daß 9,9-Dianisyl-phenanthron-(10) (X) vorlag.

0,1666 g Subst.: 0,5028 g CO_2, 0,0812 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_3$ Ber. C 82,4 H 5,3 Gef. C 82,3 H 5,45

Dasselbe Umlagerungsprodukt erhielt man, wenn man 1,5 g Glykol mit 30 ccm Thionylchlorid $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzte. Die Umsetzung des Glykols mit Phosphoroxychlorid und mit konz. Schwefelsäure führte zu Schmieren, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten.

1 g 9,9-Anisyl-anisoyl-fluoren (IX) wurden 2 Stunden mit 20 ccm

Acetylchlorid auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

5. *Synthese des 9-p-Anisyl-9-p-anisoyl-fluorens* (IX).

9-p-Anisyl-fluorenol-(9): 15 g Fluorenon wurden allmählich zu einer aus 2,5 g Magnesium und 18,7 g p-Brom-anisol bereiteten Grignardlösung gegeben. Man ließ 5 Stunden kochen und arbeitete in der üblichen Weise auf. Man erhielt ein Öl, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

9-p-Anisyl-9-chlor-fluoren: 20 g des Öls wurden in einem Gemisch von 20 ccm Benzol und 10 ccm Acetylchlorid gelöst. Dann wurde unter Eiskühlung Salzsäure eingeleitet. Dabei fielen 15 g eines feinen Krystallpulvers aus, das, aus wenig Xylol umkrystallisiert, bei 147° schmolz. Rosetten.

0,1061 g Subst. (bei 80° i. V. getr.): 3,4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{20}H_{15}OCl$ Ber. Cl 11,5 Gef. Cl 11,4.

9-p-Anisyl-9-methoxy-fluoren: 12 g 9-p-Anisyl-9-chlor-fluoren und 50 ccm Methylalkohol wurden 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen schieden sich 10,7 g Krystalle ab, die aus Benzol in Form schöner Tetraeder vom Schmelzp. 173—174° herauskamen.

4,824 mg Subst. (bei 100° getr.): 14,735 mg CO_2, 2,62 mg H_2O. — 3,608 mg Subst.: 5,415 mg AgJ.

$C_{21}H_{18}O_2$	Ber.	C 83,3	H 5,9	OCH_3 20,5
	Gef.	„ 83,3	„ 6,1	„ 19,8.

9-p-Anisyl-9-p-anisoyl-fluoren: 5 g des Methyläthers, in Äther gelöst, wurden mit Natriumpulver in der Schlenkröhre 4 Tage geschüttelt. Die Lösung färbt sich prachtvoll rot. Unter Stickstoff wurde vom Natriummetall abdekantiert und die Lösung bis zur Entfärbung mit Anissäurechlorid versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers erstarrte das Öl krystallin und gab nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol Krystalle vom Schmelzp. 137°.

0,1537 g Subst.: 0,4632 g CO_2, 0,0761 g H_2O.

$C_{28}H_{22}O_3$ Ber. C 82,7 H 5,4 Gef. C 82,2 H 5,5.

9-p-Anisyl-fluoren: Ein Teil der roten Lösung, die durch Spaltung des Methyläthers mit Natrium erhalten worden war, wurde mit Alkohol zersetzt. Das Produkt wurde aus Eisessig umgelöst. Krystalle vom Schmelzp. 121°, die der Analyse nach 9-p-Anisyl-fluoren sind.

0,1359 g Subst.: 0,4385 g CO_2, 0,0726 g H_2O.

$C_{20}H_{16}O$ Ber. C 88,2 H 5,9 Gef. C 88,0 H 6,0.

6. *9,9-Di-p-anisyl-phenanthron-10* (X).

3,8 g Dichlor-phenanthron, die nach einer Vorschrift von Goldschmidt und Steigerwald[1]) erhalten worden waren,

[1]) A. 438, 209 (1924).

und 3,5 g Anisol wurden in 40 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst. Dazu wurden 10 g Aluminiumchlorid langsam gegeben, dann wurde $^1/_2$ Stunde erwärmt. Es wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt. Durch Anreiben mit Eisessig konnte aus dem erhaltenen Öl eine kleine Menge Krystalle erhalten werden, die bei 148° schmolzen und mit dem aus der Umlagerung von 1-Biphenylen-2,2-di-p-anisyl-äthylenglykol erhaltenen Körper vom Schmelzp. 150° keine Depression gaben.

7. *1-Biphenylen-2,2-di-p-tolyl-äthylenglykol* (VI).

9,4 g Biphenylen-glykolsäure-methylester wurden zu einer aus 4,7 g Magnesium und 41 g p-Jodtoluol bereiteten Grignardlösung gegeben; dann wurde der Äther abgedampft, Benzol zugesetzt und 5 Stunden gekocht. Die bei der üblichen Aufarbeitung anfallenden Krystalle, 7 g, kamen aus Propylalkohol in Rosetten vom Schmelzp. 174—175°; doch wurden auch Schmelzpunkte von 163 und 168—169° beobachtet.

0,1003 g Subst. (bei 100° i. V. getr.): 0,3169 g CO_2, 0,0553 g H_2O.

$C_{28}H_{24}O_2$ Ber. C 85,7 H 6,1 Gef. C 86,1 H 6,2.

8. *Umlagerungsversuche.*

1 g Glykol (VI) wurde mit 20 ccm Acetylchlorid 4 Stunden erhitzt. Das erhaltene Öl wurde durch Stehenlassen mit Aceton zum Krystallisieren gebracht und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 158°.

Ebenso führte die einstündige Einwirkung von Thionylchlorid auf das Glykol in denselben Mengenverhältnissen zu Würfeln vom Schmelzpunkt 158°.

Auch wenn man 1 g Glykol mit 5 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stunden im Eisschrank stehen ließ, erhielt man Würfel, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 158° schmolzen. Es lag *9,9-Di-p-tolyl-phenanthron-(10)* entspr. X vor.

4,993 mg Subst.: 16,320 mg CO_2, 2,65 mg H_2O.

$C_{28}H_{22}O$ Ber. C 89,7 H 5,9 Gef. C 89,1 H 5,9.

Abbau des Pinakolins vom Schmelzp. 158°: 1,5 g Pinakolin wurden mit 30 ccm 20-proc. methylalkoholischer Kalilauge 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung wurde mit Wasser versetzt — es fiel etwas gelbliches Pulver aus, das sich identisch erwies mit dem durch Ansäuern und Ausäthern der Lösung erhaltenen Produkt. Es war eine Säure (XII).

III. Umlagerungen von Paaren diastereomerer Pinakone.

1. *Die Pinakone des Phenyl-α-naphtylketons.*

Nach der von Bachmann und Shankland[1]) angegebenen Methode wurde in guter Ausbeute durch Reduktion des Phenyl-α-naphtylketons

[1]) a. a. O.

mit Zinkstaub und Eisessig das Isomere vom Schmelzp. 159° erhalten. Trotz einer großen Zahl von Versuche (12) gelang es aber nicht, das von denselben Autoren beschriebene Pinakon vom Schmelzp. 220° zu erhalten. Arbeitete man unter Luftausschluß, so erhielt man nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol rechteckige Blättchen vom Schmelzp. 234°, deren Analyse etwa auf die Formel $C_{68}H_{50}O_5$ stimmte.

5,022 mg; 0,0956 g Subst. (bei 112° i. V. getr.): 15,785 mg; 0,3004 g CO_2, 2,73 mg; 0,0528 g H_2O.

$C_{68}H_{50}O_5$	Ber.	C 86,2	H 5,3
	Gef.	„ 85,7, 85,7	„ 6,2, 6,1.

In einer Eisessiglösung machte der Körper aus Kaliumjodid reichlich Jod frei, wie auch sym. Diphenyl-di-α-naphtyl-äthylenglykol vom Schmelzp. 199° (nach kurzem Erhitzen).

Wurde bei der Gombergschen Darstellungsweise des Pinakons während des Schüttelns in der zugestöpselten Flasche diese zum Druckausgleich öfters geöffnet, so erhielt man nach dem Stehenlassen mit Aceton neben viel Schmieren zweimal 1,5 g eines gelblichen Körpers vom Schmelzp. 215°. Er kam aus Chloroform und Alkohol in derben Nadeln.

4,728 mg Subst.: 15,510 mg CO_2, 2,28 mg H_2O. — 0,281/0,202 mg Subst.: 2,930/3,080 mg Campher 8,5/5,9.

Gef. C 89,5 H 5,3 M 451/445.

Die Natur dieses Körpers konnte nicht aufgeklärt werden.

Schließlich gelang die Darstellung des hochschmelzenden Pinakons in Anlehnung an eine Vorschrift von Hatt[1]) in folgender Weise: 20 g α-Naphtoesäure-äthylester (Siedep.$_{11}$ 172 bis 173°) und 2,5 g Magnesium werden unter Zugabe von 50 ccm Äther in der Schlenkröhre unter Stickstoff mit einer aus 5,2 g Magnesium und 31,4 g Brombenzol bereiteten Grignardlösung versetzt. Die Röhre wird verschlossen und 2 Tage geschüttelt. Nach der Zersetzung erhält man ein Öl, das man in Aceton löst und unter Zugabe von etwas Eisessig im Eisschrank einen Tag stehen läßt. Man erhält dann 3 g Nadeln von großer Reinheit, deren Schmelzpunkt (199°) sich nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol nicht mehr änderte.

4,921 mg Subst.: 15,770 mg CO_2, 2,54 mg H_2O.

$C_{34}H_{26}O_2$ Ber. C 87,6 H 5,6 Gef. C 87,4 H 5,8.

[1]) a. a. O.

Umlagerungsversuche.

Mit 20 ccm Thionylchlorid 2 Stunden erhitzt, gaben 1 g Glykol vom Schmelzp. 159° 0,6 g Pinakolin vom Schmelzpunkt 232°.

Wie schon Bachmann und Shankland gezeigt hatten, ergab die Behandlung des Pinakons mit Acetylchlorid oder Eisessig–Jod ebenfalls das Pinakolin vom Schmelzp. 232°.

Die Umlagerung des Glykols vom Schmelzp. 199° ergab sowohl mit Thionylchlorid wie auch mit Acetylchlorid und Eisessig–Jod Pulver, die zwischen 180 und 190° schmolzen. Das durch Behandlung mit Thionylchlorid erhaltene Produkt machte, in Eisessiglösung mit Kaliumjodid versetzt, Jod frei.

Diphenyl-α-naphtyl-α-naphtoyl-methan (XVI).

In eine Lösung von 5 g Diphenyl-α-naphtyl-carbinol in 20 g Acetylchlorid und 10 ccm Benzol wurde unter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels erhielt man 5 g Diphenyl-α-naphthyl-chlormethan vom Schmelzp. 165°.

4 g Chlormethan, in Äther gelöst, wurden mit 120 g 1-proc. Natriumamalgam 15 Stunden in einer Schlenkröhre geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren wurde die Lösung mit der zur Entfärbung nötigen Menge α-Naphtoylchlorid (Siedep.$_{14}$ 182—183) versetzt. Das so erhaltene Öl wurde mit Eisessig angerieben und die angefallenen Krystalle, 4,2 g, aus Propylalkohol und dann aus Chloroform und Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 232° und waren identisch mit dem oben beschriebenen Umlagerungsprodukt.

4,660 mg Subst. (bei 110° getr.): 15,410 mg CO_2, 2,26 mg H_2O. — 0,192/0,243 mg Subst.: 2,150/2,820 mg Campher, 8,3/8,2.

$C_{34}H_{24}O$	Ber.	C 91,1	H 5,3	M 448
	Gef.	„ 90,4	„ 5,4	„ 430/420.

2. *Die Pinakone des o-Chlor-benzophenons* (XVII).

Man erhielt nach den Angaben von Hatt[1]) durch Zinkstaubreduktion des Ketons die beiden Isomeren, die bei 164 und 186° schmolzen.

Die Reduktion des o-Chlor-benzophenons (Siedep.$_{14}$ 182—183°) mit Magnesium und Jod, die ebenfalls von Hatt[1]) ausgeführt worden war,

[1]) Hatt, Soc. 1929, 1627.

verlief etwas anders. Durch fraktionierte Krystallisation isolierte man in der Hauptsache — einmal sogar ausschließlich — das Pinakon vom Schmelzp. 164° und nur wenig vom Schmelzp. 186°, während bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig überwiegend das letztere entsteht. Eine Substanz vom Schmelzp. 180—183°, die nach Hatt außerdem noch entstehen soll, konnten wir trotz Aufarbeitung aller Filtrate nicht erhalten.

Umlagerungsversuche.

a) *Substanz vom Schmelzp. 164°.* Werden 0,5 g des Glykols (XVII) mit 15 g Acetylchlorid 5 Stunden erhitzt, so erhält man nach dem Abdampfen des Acetylchlorids und Anreiben des entstehenden Öls mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Alkohol Rhomben vom Schmelzp. 139°.

Ebenso verlief die Umlagerung, wenn man 1 g des Glykols mit 30 ccm Eisessig und 20 ccm 70-proc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzte.

Halbstündige Einwirkung von siedendem Thionylchlorid ließ das Pinakon unverändert.

b) *Substanz vom Schmelzp. 186°.* Die Einwirkung von Acetylchlorid verlief ergebnislos. Dagegen führte die Umsetzung von 1 g des Glykols mit 30 ccm Eisessig und 20 ccm 70-proc. Schwefelsäure oder mit 30 ccm Eisessig und etwas Jod oder mit 20 ccm Thionylchlorid zu dem erwähnten Pinakolin vom Schmelzp. 139° (aus Alkohol Rhomben).

4,880 mg Subst. (bei 80° getr.): 13,330 mg CO_2, 1,92 H_2O. — 3,404 mg Subst.: 0,596 mg Cl.

$C_{26}H_{18}OCl_2$	Ber.	C 74,8	H 4,3	Cl 17,0
	Gef.	C 74,5	„ 4,4	„ 17,3

Abbau des Pinakolins vom Schmelzp. 139° (XVIII).

1 g des Pinakolins wurden mit 40 ccm 20-proc. methylalkoholischer Kalilauge 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der beim Verdünnen mit Wasser ausfallende krystalline Niederschlag wurde aus Methylalkohol und dann zweimal aus Petroläther umkrystallisiert. Er schmolz bei 76° und stellte das schon bekannte[1]) *o-Chlor-triphenylmethan* dar. Das wäßrige Filtrat wurde angesäuert und auf dem Wasserbad zur

[1]) Tschitschibabin, B. 44, 454 (1911).

Trockne gebracht, dabei sublimierten reichliche Mengen einer Säure vom Schmelzp. 141°, die durch Mischschmelzpunkt als o-Chlor-benzoesäure identifiziert wurde.

IV. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Pinakone.

1. Nach einer von Erdmann[1]) beim Benzpinakon benützten Methode werden 5 g 1-Biphenylen-2,2-diphenyl-äthylenglykol (I) mit 3 g Phenylisocyanat 20 Stunden im Bombenrohr auf 120—130° erhitzt. Die krystalldurchsetzte Schmiere läßt man über Nacht im Eisschrank stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden aus viel Xylol umkrystallisiert. Dabei werden lange seidige Nadeln erhalten, die bei 238° schmolzen und durch Mischprobe (238°) als Diphenylharnstoff erwiesen wurden. Das xylolische Filtrat wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der feste Rückstand wiederholt aus Essigester umkrystallisiert: Große Würfel vom Schmelzp. 259°, die durch Mischprobe als 9-Biphenylen-phenanthron-(10) (XIX) erwiesen wurden. Beim allmählichen Eindunsten scheidet die Acetonlösung noch weitere Mengen 9-Biphenylen-phenanthron-(10) ab. Schließlich hinterbleibt ein Öl, das in 10 ccm Propylalkohol gelöst und mit der auf Benzophenon berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt wurde. Man erhielt auf diese Weise 0,7 g des Phenylhydrazons des Benzophenons. Schmelzpunkt 134°.

Ebenso verlief ein Versuch ohne Lösungsmittel bei 90°.

2. In derselben Weise werden 2,6 g 1-Biphenylen-2,2-ditolyl-äthylenglykol (VI) mit 1,6 g Phenylisocyanat umgesetzt. Die Aufarbeitung geschah genau so wie oben beschrieben — auch hier wurden Diphenylharnstoff und 9-Biphenylen-phenanthron-(10) erhalten. Das aus dem Acetonfiltrat schließlich zurückbleibende Öl wurde aber hier mit Aceton und Eisessig versetzt und mehrere Wochen im Eisschrank stehen gelassen. Es konnten dann 150 mg große, gut entwickelte Nadeln vom Schmelzp. 92° isoliert werden, die mit *Ditolylketon* keine Depression gaben.

3. Schließlich wurden noch 3,5 g 1-Biphenylen-2,2-di-p-anisyl-äthylenglykol (VII) mit 2 g Phenylisocyanat 18 Stunden im Bombenrohr auf 130° erhitzt. Die krystalldurchsetzten Schmieren wurden abgesaugt und aus viel Xylol umkrystallisiert: Diphenyl-harnstoff. Das Xylol-

[1]) a. a. O.

filtrat ergab nach dem Abdampfen eine geringe Menge eines Körpers vom Schmelzp. 148°, der identisch mit dem aus Acetylchlorid und Thionylchlorid erhaltenen Umlagerungsprodukt (IX) des Glykols (VI) war. Die Hauptmenge (1,6 g) dieses Körpers wurde erhalten, wenn man nach dem langsamen Verdunstenlassen des Acetons die krystalldurchsetzten Schmieren mit Eisessig anrieb. Das Rohprodukt wurde aus Eisessig und aus Propylalkohol umkrystallisiert und schmolz dann bei 150°.

V. Versuche mit Xanthopinakon. (XX).

Umlagerungen.

Nach 5stündigem Erhitzen von 2 g des Glykols (XX)[1]) mit 40 ccm Acetylchlorid und nach dem Behandeln des erhaltenen Produkts mit Aceton hinterblieb ein Krystallpulver, das bei 220—240° schmolz. Es wurde in viel siedendem Toluol aufgelöst. Beim Erkalten krystallisierten 250 mg Nadeln vom Schmelzp. 312°, die *Dixanthylen* (XXII) waren. Das Toluolfiltrat wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand mit heißem Alkohol extrahiert, aus dem 200 mg Nadeln vom Schmelzp. 172° krystallisierten, die durch Mischprobe als *Xanthon* erwiesen wurden. In Alkohol unlöslich blieb noch eine kleine Menge Dixanthylen. Aus dem Alkoholfiltrat vom Xanthon erhielt man, nachdem es zur Trockne gebracht worden war, 400 mg eines bei 230° unter Zersetzung schmelzenden Krystallpulvers, das aus wenig Toluol in schön ausgebildeten Prismenstümpfen herauskam. Sie zersetzten sich bei 237° unter Braunfärbung und machten aus Kaliumjodid in Eisessiglösung Jod frei. Es lag das *Dixanthylperoxyd* (XXIII) vor.

4,862 mg Subst.: 14,110 mg CO_2, 1,99 H_2O. — 0,197/0,276 mg Subst.: 2,400/3,120 mg Campher 8,3/9,0°.

$C_{26}H_{18}O_4$	Ber.	C 79,1	H 4,6	M 394
	Gef.	„ 79,1	„ 4,6	„ 396/393.

Weiterhin wurden 3 g des Pinakons mit 1,7 g Phenylisocyanat umgesetzt, indem sie im Bombenrohr auf 150° erhitzt wurden. Die erhaltenen Schmieren wurden in Aceton gelöst und die ausfallenden Krystalle aus viel Xylol umkrystallisiert: Diphenylharnstoff. Nachdem das Xylolfiltrat zur Trockne gebracht worden war, wurde der Rückstand mit

[1]) Dargestellt nach Gomberg, a. a. O. Vollständiger Feuchtigkeitsausschluß ist Vorbedingung für das Gelingen der Reduktion. Das Pinakon bildet, aus Toluol umkrystallisiert, bläulich fluorescierende Nadeln vom Schmelzp. 184°.

viel heißem Alkohol extrahiert, aus dem eine große Menge Xanthon ausfiel — auch aus den alkoholischen Mutterlaugen konnte nur Xanthon isoliert werden. Das in Alkohol unlösliche Produkt erwies sich nach Mischschmelzpunkt und Analyse als *Dixanthyl*. Zur Analyse wurde es aus Eisessig, Toluol und dann viel Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei 204°.

4,750 mg Subst.: 14,970 mg CO_2, 2,15 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_2$ Ber. C 86,2 H 5,0 Gef. C 86,0 H 5,1.

VI. Untersuchung über die Disproportionierung der Tetraarylpinakone.

Die Berechnung der in den folgenden Tabellen angegebenen Zahlenwerte und Geschwindigkeitskonstanten erfolgte nach der bekannten Gleichung einer monomolekularen Reaktion, wobei das Verhältnis der Konzentrationen ersetzt wurde durch das Verhältnis der der Pinakonmenge entsprechenden Siedepunktserhöhung ΔT_0 zu der Differenz von ΔT_0 und der zur Zeit t gemessenen Siedepunktserhöhung τ über den Anfangssiedepunkt der Pinakonlösung. Also:

$$K = \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta T_0}{\Delta T_0 - \tau} . \tag{1}$$

Die Messungen wurden in einem elektrisch geheizten, ebullioskopischen Molekulargewichtsapparat der Firma Robert Götze, Leipzig, ausgeführt.[1])

Die Druckschwankungen im Verlauf einer Messung wurden berücksichtigt.

Die bis zum Konstantwerden der Siedetemperatur gekochten Lösungen wurden regelmäßig aufgearbeitet. Die Resultate sind am Schluß der Tabellen mitgeteilt.

Die Berechnung der Konstanten der Disproportionierung von Benzpinakon in m-Xylol und Chlorbenzol wurde dadurch erschwert, daß neben der Disproportionierung die Bildung von α-Benzpinakolin stattfand. Folgende Gleichung wurde für diesen Fall berechnet:

$$K = \frac{a\tau}{(a\tau + y\Delta T_0)t} \ln \left[\frac{a \cdot \Delta T_0}{a(\Delta T_0 - \tau) + y \Delta T_0} \right] . \tag{2}$$

In dieser Gleichung haben die Buchstaben dieselbe Bedeutung wie oben, a ist die Zahl der angewandten Mole Pinakon, y die zur Zeit t gebildeten Mole α-Benzpinakolin, die aus der Gleichung

$$y = \frac{Y \cdot \tau}{\Delta T_t} \tag{3}$$

berechnet wurden, in der Y die am Ende der Reaktion gebildeten Mole α-Benzpinakolin bedeutet.

---

[1]) K. Drucker, Ph. Ch. **74**, 612 (1910).

Tabelle 1.

1. *Xanthopinakon in Toluol.*

0,370 g Pinakon in 25,10 g Toluol.

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	3,088			
4	3,168			
17	3,206	0,008	0,102	0,001929
46	3,220	0,022	0,088	0,002107
61	3,218	0,020	0,090	0,001429
79	3,227	0,029	0,081	0,001682
96	3,226	0,028	0,082	0,001329
109	3,237	0,039	0,071	0,001125
192	3,248	0,050	0,060	0,001371
234	3,262	0,064	0,046	0,001618
294	3,279	0,081	0,029	0,001969
334	3,293	0,095	0,015	0,002591
424	3,302	0,104	0,006	0,002979
			Mittel	0,001830

1 mm Druckänderung entsprechen 0,056°.

Extrapolierter Endwert . . 3,308°
Anfangswert . . . . . 3,088°
0,220°
daher ΔT_0 . . . . . 0,110°

Tabelle 3 (wie 2.).

II. *0,240 g Pinakon in 25,86 g Xylol.*

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	1,818			
10	1,910	0,004	0,084	0,00202
15	1,927	0,021	0,067	0,00789
20	1,940	0,034	0,054	0,01060
25	1,951	0,045	0,043	0,01244
30	1,961	0,055	0,033	0,01521
35	1,970	0,064	0,024	0,01612
40	1,982	0,076	0,012	0,02163
60	1,983	0,077	0,011	0,01505
90	1,994			
			Mittel	0,01413

Endwert . . . . . 1,994°
Anfangswert . . . . . 1,818°
0,176°
daher ΔT_0 . . . . . 0,088°

Tabelle 2.

2. *Pinakon des o-Chlor-benzophenons (Schmelzp. 186°) in m-Xylol.*

I. *0,2534 g Pinakon in 24,80 g Xylol.*

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	2,763			
12	2,875	0,015	0,082	0,0061
17	2,894	0,034	0,063	0,01103
27	2,915	0,055	0,042	0,01378
35	2,920	0,060	0,037	0,01196
47	2,930	0,070	0,027	0,01182
77	2,957			
			Mittel	0,01215

Endwert . . . . . 2,957°
Anfangswert . . . . . 2,763°
0,194°
daher ΔT_0 . . . . . 0,097°

Tabelle 4.

3. *Pinakon des Phenyl-α-naphtyl-ketons (Schmelzp. 159°) in m-Xylol.*

0,180 g Pinakon in 18,36 g m-Xylol.

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	1,864			
10	1,916			
15	1,934			
20	1,952	0,020	0,066	0,00575
25	1,976	0,044	0,042	0,01245
30	1,990	0,058	0,028	0,01625
35	2,012	0,080	0,006	0,04467
40	2,018	0,086	0	
			Mittel	0,01181

Endwert . . . . . 2,018°
Anfangswert, geschätzt unter d. Annahme, daß die gesamte Differenz dem halben Mol.-Gew. entspricht 1,846°
0,172°
daher ΔT_0 . . . . . 0,086°

Tabelle 5.

4. *Benzpinakon.*

I. *0,367 g in 23,80 g in Xylol.* (*Tab. 5.*)

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	1,830			
17	2,034	0,031	0,142	0,005276
22	2,048	0,045	0,128	0,006148
27	2,058	0,055	0,118	0,996499
32	2,063	0,060	0,113	0,006130
37	2,072	0,069	0,104	0,006254
42	2,081	0,078	0,095	0,006630
47	2,090	0,087	0,086	0,007222
52	2,098	0,095	0,078	0,007424
57	2,104	0,107	0,066	0,007815
62	2,110	0,101	0,072	0,008105
67	2,116	0,113	0,060	0,008522
72	2,121	0,118	0,055	0,009109
102	2,132	0,129	0,044	0,008510
117	2,135	0,132	0,041	0,008270

Theoretischer Anfangswert: $1{,}830 + 0{,}173 = 2{,}003$.

$Y = 0{,}0001724$; $a = 0{,}001003$.

Mittelwert für K zwischen 47 und 117 Min. = 0,008122.

Tabelle 6 (wie 5.).

II. *0,857 g Pinakon in 28,38 g Chlorbenzol.*

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	3,640			
16	4,067	0,064	0,299	0,005466
20	4,088	0,085	0,278	0,006071
25	4,107	0,104	0,259	0,006182
30	4,123	0,120	0,243	0,006201
35	4,139	0,136	0,227	0,006304
40	4,154	0,151	0,212	0,006416
45	4,168	0,165	0,198	0,006514
50	4,178	0,175	0,188	0,006364
55	4,187	0,184	0,179	0,006348
60	4,192	0,189	0,174	0,006160
65	4,199	0,196	0,176	0,006075
70	4,206	0,203	0,160	0,006036
78	4,241	0,211	0,152	0,005708
90	4,219	0,216	0,147	0,005370
100	4,226	0,223	0,140	0,005162
140	4,237	0,234	0,129	0,004333

Theoretischer Anfangswert:
$3{,}640 + 0{,}363 = 4{,}003$.

$Y = 0{,}002341$; $a = 0{,}0004023$.

Mittelwert für K zwischen 16 und 100 Min. = 0,006018.

Tabelle 7 (wie 5.).

III. *0,855 g Benzpinakon in 28,85 g Chlorbenzol.*

t	Siedepunkt	τ	$\Delta T_0 - \tau$	k
0	3,505			
14	3,924	0,063	0,293	0,006242
18	3,941	0,080	0,276	0,006036
22	3,957	0,096	0,260	0,006564
27	3,969	0,108	0,248	0,006217
32	3,980	0,119	0,237	0,005972
37	3,989	0,128	0,228	0,005703
42	3,998	0,137	0,210	0,005534
47	4,007	0,146	0,210	0,005418
52	4,015	0,154	0,202	0,005326
57	4,022	0,161	0,195	0,005217
62	4,034	0,173	0,183	0,005407
70	4,042	0,181	0,175	0,005100
82	4,050	0,189	0,167	0,004801
92	4,057	0,196	0,160	0,004703
122	4,060	0,199	0,157	0,003706

Theoretischer Anfangswert:
$3{,}505 + 0{,}356 = 3{,}861$.

$a = 0{,}002336$; $Y = 0{,}0004023$.

Mittelwert von K zwischen 14 und 92 Min. = 0,005589.

Ableitung der Formeln. Für die Dissoziation des Pinakons und die Bildung des α-Benzpinakolins gelten die Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x - y), \tag{4}$$

$$\frac{dy}{dt} = A(a - x - y). \tag{5}$$

Durch Addition und Division, Integration und Berücksichtigung der Tatsache, daß $\frac{a}{a-x} = \frac{\Delta T_0}{\Delta T_0 - \tau}$ ist, erhält man (2).

Aus der durch Division von (4) und (5) und Integration erhaltenen Gleichung $x = \frac{K}{A} y$ erhält man (3), wenn man sie mit der Gleichung $X = \frac{K}{A} Y$ dividiert, in der X die am Ende der Reaktion zerfallenen Mole Benzpinakon und Y die dann gebildeten Mole α-Benzpinakolin bedeuten. Dabei ist nur zu berücksichtigen, daß

$$x = \frac{G_L \cdot \tau}{T \cdot 1000}, \qquad y = \frac{G_L \cdot \Delta T_t}{T \cdot 1000}$$

ist (G_L Gewicht des angewandten Lösungsmittels).

Berechnung der Aktivierungswärme bei der Disproportionierung von Benzpinakon

Die Berechnung erfolgt nach der bekannten Gleichung:

$$U = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} R \ln \frac{k_2}{k_1}$$

mit folgenden Zahlenwerten:

T_1 (Siedep. des Chlorbenzols) $130 + 273 = 403^0$
T_2 (Siedep. des m-Xylols) $137 + 273 = 410^0$
$k_1 = (\frac{1}{2} k_b + k_c) = 0{,}006018 + 0{,}005589 = 0{,}005803$
$k_2 = 0{,}008122$
$R = 1{,}987$.

Die Aktivierungswärme ergab sich zu $U = 15700$ *cal.*

Aufarbeitung der Lösungen.

Aus allen Lösungsmitteln wurde zuerst das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft. Man erhielt dann neben kleinen Mengen unveränderten Pinakons (2—10 mg) die im folgenden beschriebenen Produkte.

1. *Xanthopinakon in Toluol.*

Der Rückstand wurde mit Alkohol behandelt. Man erhielt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 370 mg *Xanthon.* Im alkoholischen

Filtrat konnte außer noch etwas Xanthon nichts isoliert werden. Offenbar war Dehydrierung eingetreten.

Dasselbe Resultat hatte die Disproportionierung in Chlorbenzol, die aber mit praktisch nicht meßbarer Geschwindigkeit verlief.

2. *Pinakon des o-Chlor-benzophenons.*

Der Rückstand gab die Hydrolreaktion. Eine Trennung von o-Chlorbenzophenon und o-Chlorbenzhydrol wurde nicht ausgeführt.

3. *Pinakon des Phenyl-α-naphtylketons in m-Xylol.*

Der Rückstand gab beim Stehen prachtvolle Stäbe vom Schmelzpunkt 84°, die Phenyl-α-naphtylcarbinol darstellen[1]). Sie gaben mit konz. Schwefelsäure eine rotviolette Farbreaktion.

4. *Benzpinakon in m-Xylol und Chlorbenzol.*

I. Der Rückstand wurde mit Alkohol angerieben und die erhaltenen Krystalle aus Benzin umkrystallisiert. 50 mg *α-Benzpinakolin.* Nach dem Abdunsten hinterblieb aus dem Alkohol ein Öl, das mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt und mit 3 ccm Propylalkohol 5 Stunden gekocht wurde. Nach dem Erkalten erhielt man 160 mg des *Phenylhydrazons* des *Benzophenons.* Das propylalkoholische Filtrat wurde zur Trockne gebracht und gab dann, mit Ligroin angerieben, 60 mg Krystalle vom Schmelzp. 69°, die sich durch Mischschmelzpunkt und die charakteristische Schwefelsäurereaktion als *Benzhydrol* erwiesen.

II. und III. In derselben Weise geschah die getrennte Aufarbeitung der Chlorbenzollösungen, die zu genau demselben Resultat führte. Es wurden gefunden: 140 mg *α-Benzpinakolin,* 400 mg *Phenylhydrazon* des *Benzophenons,* 130 mg *Benzhydrol.*

1-Biphenylen-2,2-diphenyl-äthylenglykol

wurde aus Toluollösung unverändert zurückerhalten, während es in Chlorbenzollösung unmeßbar schnell zerfiel. Es wurden dabei Fluorenon als sein Oxim und Benzhydrol durch seine Schwefelsäurereaktion nachgewiesen.

Es ist noch zu bemerken, daß die vom Thermometer angegebenen Temperaturen bei mehrstündigem Kochen der reinen Lösungsmittel und von Lösungen von Fluoren oder Benzil bei gleichbleibendem Druck höchstens innerhalb 5/1000° schwankten. Die Einstellung der konstanten Temperatur nahm allerdings im Durchschnitt 15 Minuten in Anspruch.

Zum Schluß sind die noch unbekannten *ebullioskopischen*

[1]) A. Lehne, B. **13**, 358 (1880).

Konstanten (K_1) von *Toluol*, *Chlorbenzol* und *m-Xylol* anzugeben, die mit reinstem *Fluoren* bestimmt wurden.

Zum Vergleich sind die aus der näherungsweise geltenden Gleichung

$$K_2 = 0{,}000096\ M\ (273{,}1 + t)$$

berechneten Werte angeführt, wobei M das Molekulargewicht des Lösungsmittels und t seine Siedetemperatur in Celsiusgraden ist.

0,4208 g Fluoren: 24,69 g Toluol. $\Delta = 0{,}325^0$.

$K_1 = 3{,}16$ $K_2 = 3{,}39$

0,3480 g Fluoren: 36,30 g Chlorbenzol. $\Delta = 0{,}250^0$.

$K_1 = 4{,}42$ $K_2 = 4{,}42$

0,2290 g Fluoren: 19,93 g m-Xylol. $\Delta = 0{,}283^0$.

$K_1 = 4{,}09$ $K_2 = 4{,}20$.

VII. Versuche mit Anthrapinakon (XXV).

Umlagerungsversuche.

2 g Anthrapinakon[1]) wurden mit 30 ccm Acetylchlorid 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, die erhaltenen Schmieren mit Eisessig angerieben und das Krystallpulver (1,4 g) mit Alkohol ausgekocht. Aus dem Alkohol kamen schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 215°. Der Rückstand wurde aus viel Propylalkohol umkrystallisiert, wobei einmal 0,05 g Dianthryl (XXVII) vom Schmelzp. 300° erhalten wurden. Gewöhnlich resultierten dabei nur weitere Mengen des Körpers vom Schmelzp. 215°, der sich als identisch erwies mit dem nach Barnetts[2]) Vorschrift dargestellten α-Anthrapinakolin.

3 g Anthrapinakon wurden mit 40 ccm Eisessig und 30 ccm 70-proc. Schwefelsäure 5 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Eingießen in Wasser fielen prachtvoll glitzernde Krystalle aus, die aus viel Eisessig, zuerst unter Zusatz von Tierkohle, dann aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol umkrystallisiert wurden. Man erhielt Nadeln, die besonders in noch nicht reinem Zustand sich zu fächerförmigen Gebilden vereinigten. Sie schmolzen bei 300—302° und erwiesen sich als identisch sowohl mit dem oben einmal erhaltenen *Dianthryl* (XXVII), als auch mit dem nach

[1]) Darstellung nach Gomberg, a. a. O.

[2]) Barnett u. Matthews, Soc. **123**, 380 (1923).

Matthews[1]) dargestellten vermeintlichen Dihydrodianthryl. Die erste und letzte Methode blieb manchmal erfolglos, manchmal führte sie in minimaler Ausbeute zum Dianthryl. Wegen dieser Erfahrungen wurde der Versuch mit Anthrapinakon und Schwefelsäure fünfmal wiederholt. Diese Methode zur Darstellung von Dianthryl ist stets reproduzierbar.

3 g Anthrapinakon wurden mit 1,7 g Phenylisocyanat 20 Stunden bei 150° im Bombenrohr erhitzt. Die Schmieren wurden mit Eisessig angerieben und die so erhaltenen Krystalle aus viel Xylol umkrystallisiert. Dabei wurde *Diphenylharnstoff* erhalten. Das Xylolfiltrat wurde im Vakuum zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit heißem Alkohol extrahiert, aus dem viel Anthron ausfiel. Das in Alkohol unlösliche Produkt erwies sich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig als *Anthrachinon*. Schmelzpunkt 275°.

2,175 mg Subst.: 6,440 mg CO_2, 0,78 mg H_2O.
$C_{14}H_8O_2$ Ber. C 80,8 H 3,8 Gef. C 80,8 H 4,0.

2 g Anthrapinakolin (XXVI) wurden in Äther gelöst, mit Phenylmagnesiumbromid versetzt und unter Stickstoff 3 Tage geschüttelt. Das Pinakolin wurde unverändert zurückerhalten. Dagegen reagierte β-Benzpinakolin, von dem 7 g in eine aus 15,7 g Brombenzol und 2,8 g Magnesium erhaltene Grignardlösung eingetragen und in einer Stickstoffröhre 3 Tage geschüttelt wurden. Man erhielt 3,5 g *Pentaphenyläthanol* vom Schmelzp. 184°.

Natriumaddition an Dianthryl (XXVII).

70 mg Dianthryl wurden mit Natrium in Äther 4 Tage geschüttelt. Es wurde vom Natrium abfiltriert, die Lösung mit Benzylchlorid versetzt und darauf die ätherische Lösung fünfmal mit Wasser geschüttelt. Das auf diese Weise erhaltene ionogene Chlor wurde in der wäßrigen Lösung nach Volhard titriert. Die ätherische Lösung wurde zur Trockne gebracht und der Rückstand (Dianthryl) gewogen.

Es wurden gefunden 54,0 mg Dianthryl und verbraucht 4,85 ccm $AgNO_3$. Danach ist das Verhältnis Dianthryl : Chlor = 1 : 3,1.

[1]) Matthews, Soc. **1926**, 236.

Über kondensierte Thiazin- und Thiazol-thionaphten-Derivate;

von *Eugen Riesz*, *Rudolf Pollak* und *Artur Wittels*.

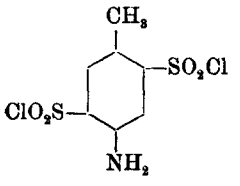
[Aus dem Laboratorium für Chemische Technologie d. Universität Wien.]

(Eingelaufen am 3. Juni 1931.)

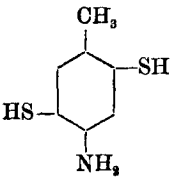
Heterocyclische Ringsysteme, welche den Thiazin- bzw. den Thiazol-Kern mit dem Thionaphtenring kondensiert[1]) enthalten, waren bisher unbekannt.

In vorliegender Arbeit konnten derartige Verbindungen synthetisiert werden, wobei die im hiesigen Institut gefundene Darstellungsmöglichkeit von aromatischen Aminopolysulfochloriden die Voraussetzung bildete.[2])

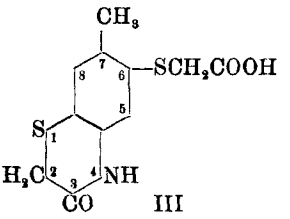
4-Aminotoluol-2,5-disulfochlorid (I)[3]) wurde zur Dimercaptoverbindung (II)[4]) reduziert und diese durch Einwirkung von Chloressigsäure in die Benzoketodihydro-1,4-thiazin-7-methyl-6-thioglykolsäure (III) übergeführt. Letztere Verbindung ergab bei der Einwirkung von Chlorsulfonsäure bei tiefer Temperatur das entsprechende Oxythionaphtenderivat (IV), welches durch sein Anil charakterisiert wurde. Bei höherer Temperatur entstand unter dem Einflusse der Chlorsulfonsäure der entsprechende Thioindigo (V), der Baumwolle in blaugrauen, wenn auch nicht sehr kräftigen Tönen anfärbt.



I

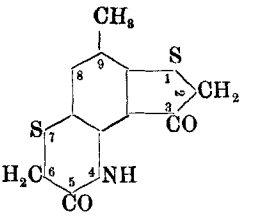


II

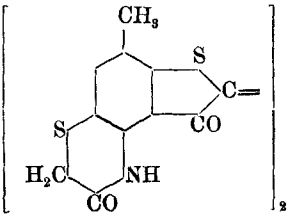


III

[1]) Vgl. dagegen E. Riesz u. R. Hübsch, M. **53/54**, 113 (1929).
[2]) O. Lustig u. E. Katscher, M. **48**, 93 (1927).
[3]) A. a. O. und J. Pollak, R. Pollak u. E. Riesz, M. (i. Druck).
[4]) J. Pollak, R. Pollak u. E. Riesz, M. (i. Druck).

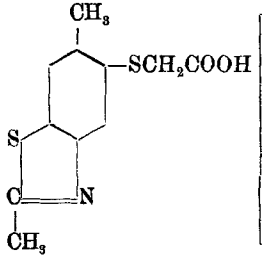


IV

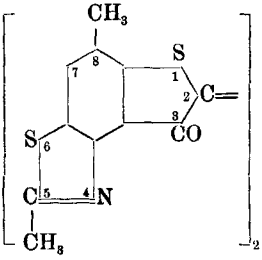


V

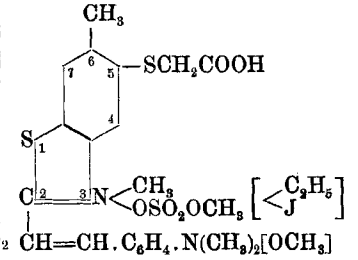
Zwecks Herstellung einer kondensierten Thiazol-thionaphtenverbindung wurde das schon angeführte p-Toluidindisulfochlorid acetyliert, das erhaltene 4-Acetylaminotoluol-2,5-disulfochlorid zum 2,6-Dimethyl-5-mercaptobenzthiazol reduziert, dasselbe mit Chloressigsäure in die entsprechende Thioglykolsäure (VI) übergeführt und letztere mittels Chlorsulfonsäure zu einem Thiazolthioindigo (VII) kondensiert.



VI



VII



VIII

Der Thiazol-thioindigo war bläulich gefärbt, jedoch, wie vorauszusehen, säureunecht.

Die Überführung des Thiazol-thioindigos in einen Thiazolium-polymethinfarbstoff gelang nicht. Daher wurden zunächst aus der Thiazol-thioglykolsäure selbst verschiedene quartäre Salze hergestellt und diese sodann mit Aldehyden, und zwar mit p-Dimethylaminobenzaldehyd und Anisaldehyd, kondensiert. Es gelang jedoch nicht, die erhaltenen Verbindungen (VIII) in Thioindigo überzuführen. Die Aldehydkondensationsprodukte zeichnen sich vor analogen Verbindungen durch bessere Wasserlöslichkeit aus, die durch die SCH_2COOH-Gruppe bedingt ist. Das Anisaldehyd-Derivat färbt als basischer Farbstoff Wolle bzw. tannierte Baumwolle in echten, orangegelben Tönen an.

Aus vorliegenden Versuchen geht jedenfalls hervor, daß die Einführung von Thiazin- bzw. Thiazol-Ringen in die Thioindigo-Molekel auf letztere farbvertiefend wirkt.

Versuchsteil.[1])

Benzo-Ketodihydro-1,4-thiazin-7-methyl-6-thioglykolsäure (III).

10 g p-Toluidindisulfochlorid wurden in 100 ccm Eisessig gelöst, mit 25 g Zinkstaub und 30 ccm 20-proc. Salzsäure in der Wärme reduziert. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser verdünnt, mit Natriumacetat versetzt, wobei sich rein weißes Zinkmercaptid abschied. Der mit Wasser gut gewaschene, noch feuchte Niederschlag — nach dem Trocknen reagiert das Zinkmercaptid schwerer — wurde bis zur Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt, eine Lösung von 4,5 g monochloressigsaurem Natrium hinzugefügt und kurze Zeit auf 50° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure im Überschuß versetzt, wobei ein schwach braungefärbter, krystallinischer Niederschlag (8 g) ausfiel, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol (1:1) den konstanten Schmelzp. 228° zeigte. Schwach gefärbte, in Alkohol, Aceton, Eisessig leicht, in Benzol und Benzin schwer lösliche Nadeln.

0,1341 g Subst.: 0,2412 g CO_2, 0,0548 g H_2O. — 4,510 mg Subst.: 0,221 ccm N_2 (29°, 743 mm). — 0,0989 g Subst.: 0,1748 g $BaSO_4$.

$C_{11}H_{11}O_3NS_2$	Ber.	C 49,03	H 4,12	N 5,20	S 23,82
	Gef.	„ 49,06	„ 4,57	„ 5,41	„ 24,27.

p-Dimethylamino-anil des Oxythionaphtens IV.

1 g von Substanz III wurde unter Eiskühlung in 5 g Chlorsulfonsäure eingetragen, die Temperatur 10 Minuten bei 0° gehalten, hierauf bis auf 10° ansteigen gelassen und das Reaktionsgemisch schließlich auf Eis gegossen. Die sich hierbei in grünlich-gelben Flocken abscheidende Substanz wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, bei 45° mit einer konz. alkoholischen Lösung von 1,2 g Nitrosodimethylanilin versetzt und gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit

[1]) Mitbearbeitet von Josef Riesz

schieden sich blaugrüne metallisch schimmernde Krystalle ab, die mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol ausgekocht wurden. Das Produkt war in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich.

0,1035 g Subst: 0,2256 g CO_2, 0,0464 g H_2O. — 0,0843 g Subst.: 0,1047 g $BaSO_4$. — 8,211 mg Subst.: 10,095 mg $BaSO_4$. — 7,437 mg Subst.: 0,718 ccm N_2 (22°, 750 mm).

$C_{19}H_{17}O_2N_3S_2$	Ber.	C 59,49	H 4,47	S 16,73	N 10,96
	Gef.	„ 59,45	„ 5,02	„ 17,05, 16,89	„ 10,53.

Thiazin-thio-indigo (V).

1 g von Substanz III wurde in 5 g Chlorsulfonsäure unter Umrühren eingetragen, $^1/_2$ Stunde auf 30—40° erwärmt und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten auf Eis gegossen. Hierbei schied sich in blaugrünen Flocken ein Produkt ab, das abfiltriert, mit verdünnter Kalilauge, Wasser und Alkohol nachgewaschen und zur Reinigung mit Natriumhydrosulfit und Lauge umgeküpt wurde. (Farbe der Küpe grün.) Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich und zieht aus der Küpe auf die Faser in blaugrauen Tönen.

0,1256 g Subst.: 0,2424 g CO_2, 0,0364 g H_2O. — 4,296 mg Subst.: 0,216 ccm N_2 (26°, 742 mm). — 0,1826 g Subst.: 0,3374 g $BaSO_4$.

$C_{22}H_{14}O_4N_2S_4$	Ber.	C 52,97	H 2,83	N 5,62	S 25,73
	Gef.	„ 52,63	„ 3,24	„ 5,60	„ 25,38.

Acetyl-p-toluidin-disulfochlorid.

10 g p-Toluidindisulfochlorid wurden mit 100 g Acetylchlorid 8—10 Stunden zum Sieden erhitzt, wobei alsbald Lösung eintrat. Sobald ein weißer Niederschlag auszufallen begann, (teilweise Verseifung zu p-Toluidindisulfosäure) wurde das Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen, das abgeschiedene Produkt (5 g) abgesaugt, mit Wasser gewaschen, im Vakuum getrocknet und aus Benzin umkrystallisiert (konstanter Schmelzpunkt 125°). Die schwachgelben, warzenförmigen Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, schwer löslich in Benzin, Schwefelkohlenstoff.

0,1198 g Subst.: 0,1359 g CO_2, 0,322 g H_2O.

$C_9H_9O_5NCl_2S_2$	Ber.	C 31,20	H 2,62	Gef.	C 30,94 H 3,01.

2,6-Dimethyl-benzthiazol-5-thioglykolsäure (VI).

2 g der Acetylverbindung wurden in 30 ccm Eisessig gelöst, mit 6 g Zinkstaub und 10 ccm 20-proc. Salzsäure

unter schwachem Erwärmen zur vollkommenen Entfärbung reduziert. Nach Abfiltrieren vom überschüssigem Zink wurde mit Wasser verdünnt, durch Zusatz von Natriumacetat das Zinkmercaptid abgeschieden, dieses noch im feuchten Zustand in verdünnter Natronlauge gelöst, mit einer neutralisierten Lösung von 0,8 g Monochloressigsäure versetzt und kurze Zeit auf 30° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, wobei zunächst Trübung auftrat und nach längerem Stehen ein krystallinischer Niederschlag entstand. Das abgesaugte und getrocknete Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den konstanten Schmelzp. 146°, war in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Benzin schwer löslich.

1,410 mg Subst.: 2,676 mg CO_2, 0,610 mg H_2O. — 0,0627 g Subst.: 0,1131 g $BaSO_4$. — 3,339 mg Subst.: 0,160 ccm N_2 (30°, 745 mm).

$C_{11}H_{11}O_2NS_2$	Ber.	C 52,13	H 4,38	N 5,53	S 25,32
	Gef.	„ 51,76	„ 4,84	„ 5,29	„ 24,77.

Thiazol-thioindigo (VII).

0,4 g Thiazolthioglykolsäure wurden in die 5fache Menge Chlorsulfonsäure eingetragen und das Reaktionsgemisch nach kurzem Erwärmen auf 30° auf Eis gegossen, der in Flocken abgeschiedene Farbstoff abfiltriert und nach Waschen mit Alkali und Wasser getrocknet. Das Produkt färbt die Faser in blaugrünen säureunechten Tönen an.

4-(Chloracetylamino)-toluol-2,5-disulfochlorid.

2 g p-Toluidindisulfochlorid wurden mit der 5fachen Menge Chloracetylchlorid 4 Stunden zum schwachen Sieden erhitzt, wobei Lösung eintrat. Nach dem Erkalten wurde auf Eis gegossen, wobei sich ein Öl abschied, das nach einigem Stehen erstarrte. Das mit Wasser gewaschene und am Tonteller getrocknete Produkt wurde aus Benzin 2 mal umkrystallisiert, worauf es den konstanten Schmelzp. 118 bis 119° zeigte. Die auf diese Weise erhaltenen feinen weißen Krystalle sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, in Benzin schwer löslich.

4,796 mg Subst.: 5,090 mg CO_2, 1,080 mg H_2O. — 7,158 mg Subst.: 0,274 ccm N_2 (23°, 754,7 mm). — 7,194 mg Subst.: 8,2 mg AgCl. — 0,0736 g Subst.: 0,0847 mg AgCl, 0,0928 mg $BaSO_4$.

$C_9H_8O_5NCl_3S_2$

Ber.	C 28,38	H 2,12	Cl 27,95		S 16,85	N 3,68
Gef.	„ 28,94	„ 2,52	„ 28,20, 28,47		„ 17,32	„ 4,18.

Die Reduktion und die Umsetzung des entstandenen Mercaptids mit Chloressigsäure führte wie oben (S. 267) zur Thiazol-thioglykolsäure VI und nicht zur Thiazin-thioglykolsäure III.

Kondensation quartärer Salze von VI mit Aldehyden zu VIII.

a) 1 Äquivalent der Thioglykolsäure VI wurde mit 1 Äquivalent Dimethylsulfat auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, bis Reaktion unter Lösung eingetreten war. Nach dem Erkalten wurde das wieder erstarrte Reaktionsgemisch in Gegenwart von Essigsäureanhydrid mit 1 Äquivalent p-Dimethylaminobenzaldehyd 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt, worauf die violett gefärbte Lösung nach dem Erkalten schöne violette Krystalle abschied. Dieselben wurden mit etwas Essigsäureanhydrid und dann mit Äther nachgewaschen und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (Schmelzp. 204°). Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Wasser, ist fast unlöslich in Äther, Benzin und Schwefelkohlenstoff und färbt die Faser in rotvioletten, aber säureunechten Tönen.

4,884 mg Subst.: 9,316 mg CO_2, 2,346 mg H_2O. — 4,952 mg Subst.: 0,244 ccm N_2 (23°, 741 mm).

$C_{22}H_{26}O_6N_2S_3$	Ber.	C 51,72	H 5,14	N 5,49
	Gef.	„ 52,02	„ 5,37	„ 5,54.

b) 0,3 g des Einwirkungsproduktes von Diäthylsulfat auf die Thiazolthioglykolsäure wurden in wenig Alkohol gelöst und mit 1 Äquivalent Anisaldehyd unter Zusatz von 1 Tropfen Piperidin 1 Stunde lang unter Rückfluß erwärmt. Da weder beim Erkalten noch beim Einengen der Lösung eine Abscheidung eintrat, wurde mit einer konz. wäßrigen KJ-Lösung versetzt, wobei sofort ein roter, flockiger Niederschlag ausfiel, der nochmals in Alkohol gelöst und neuerdings mit KJ-Lösung umgesetzt wurde. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wurde schließlich ein hellrotes, krystallinisches Pulver vom Schmelzp. 201° erhalten, in Wasser und Alkohol mäßig in Benzin und Äther nicht löslich. Die Substanz färbt Schafwolle und tannierte Baumwolle in schönen orangegelben Tönen.

4,886 mg Subst.: 8,450 mg CO_2, 1,982 mg H_2O. — 4,710 mg Subst.: 0,124 ccm N_2 (20°, 748 mm).

$C_{21}H_{22}O_3NS_2J$	Ber.	C 47,79	H 4,21	N 2,65
	Gef.	„ 47,67	„ 4,54	„ 3,02.

Fluorverbindungen des Naphtalins [1]);

von *Günther Schiemann*, *Werner Gueffroy* und *Wolfgang Winkelmüller*.

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 27. März 1931.)

Über Verbindungen, die am Naphtalinkern Fluor enthalten, ist bisher wenig bekannt geworden. Ebenso nun, wie durch das Borfluoridverfahren der I. Mitteilung dieser Reihe die Fluorverbindungen des Benzols und des Diphenyls leichter zugänglich geworden sind, lassen sich auch die beiden einfachen Fluornaphtaline jetzt leicht rein und in guter Ausbeute aus den Naphtylaminen erhalten. So stellte sie kürzlich A. Parts[2]) zu Dipolmomentmessungen nach diesem Verfahren dar. Während 1-Fluornaphtalin wie die entsprechende Chlor- und Bromverbindung eine farblose Flüssigkeit von naphtalinartigem Geruche darstellt, ist 2-Fluornaphtalin bei gewöhnlicher Temperatur fest und zeigt größere Ähnlichkeit mit Naphtalin. Beide Fluornaphtaline ergaben mit Pikrinsäure Additionsverbindungen im Verhältnis 1 : 1.

Es zeigte sich an beiden Fluornaphtalinen, daß Sulfonierungen, Nitrierungen und auch Bromierung ohne Abspaltung von Fluor normal verlaufen.

Wenn sich auch die Hoffnung, aus den erhaltenen Fluornaphtalinsulfonsäuren durch Alkalischmelze zu Fluornaphtolen zu gelangen, vorerst nicht erfüllte, so konnte doch durch die Klarlegung der Konstitution der erhaltenen Monosulfonsäuren ein Beitrag zur Kenntnis der Substitutionsregelmäßigkeiten an aromatischen Fluorverbindungen geliefert werden.

Die ersten *Sulfonierungen* an aromatischen Fluorverbindungen führten A. Töhl und A. Müller[3]) aus; sie ließen Chlorsulfonsäure auf

---

[1]) VI. Mitteilung über aromatische Fluorverbindungen; I. bis V. Mitteilung vgl. G. Schiemann und Mitarbeiter, B. **60**, 1186 (1927); **61**, 1403 (1928); **62**, 1794, 3035 (1929).

[2]) Ph. Ch. B, **10**, 265 (1930).

[3]) B. **26**, 1109 (1893).

Fluorpseudocumol und dessen Chlor- und Bromverbindungen einwirken. M. Holleman[1]) gewann aus Fluorbenzol mit rauchender Schwefelsäure p-Fluorbenzolsulfonsäure; ob dabei noch o-Fluorbenzolsulfonsäure neben dem Hauptprodukte entstand, ist nicht ganz sichergestellt.[2]) p-Fluortoluol wurde von C. H. Sluiter[3]) mit Chlorsulfonsäure in das Chlorid der 4-Fluortoluolsulfonsäure-2 übergeführt, das sich weiter zu Fluorsaccharin umsetzen ließ. Gelegentlich von Nitrierungsversuchen gelang es M. Holleman auch, eine Fluornitrobenzolsulfonsäure abzuscheiden, die durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf ein Gemisch von Fluorbenzol und rauchender Schwefelsäure entstanden war.

Der andere Weg, zu fluorierten Sulfonsäuren zu gelangen, indem in Aminosulfonsäuren mittels Diazotierens die *Aminogruppe durch Fluor* ersetzt wird, hat nur in wenigen Fällen zum Ziele geführt und lieferte nur sehr geringe Ausbeuten. So erhielt W. Lenz[4]) aus diazotierter Sulfanilsäure und Flußsäure p-Fluorbenzolsulfonsäure, die auch wir auf diese Weise, aber nur in sehr geringer Ausbeute gewannen und in ihr Chlorid überführen konnten. Die oben erwähnte 4-Fluortoluolsulfonsäure-2 stellte de Roode[5]) entsprechend dar. Schließlich gewann R. Mauzelius[6]) 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4 und 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-5 aus den entsprechenden Aminosulfonsäuren.

1-Fluornaphtalin lieferte durch unmittelbare Sulfonierung *1-Fluor-naphtalinsulfonsäure-4*, doch geht man zur Darstellung der reinen Säure (Schmelzp. 100°) besser vom Chlorid aus. Dieses wurde in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf 1-Fluornaphtalin erhalten und zeigte den schon von Mauzelius angegebenen Schmelzpunkt (86°).

Daß wirklich 1-Fluor-naphtalinsulfonsäure-4 vorlag, stellten wir dadurch sicher, daß wir Naphtionat diazotierten und durch Flußsäureumsetzung und Neutralisieren des Reaktionsproduktes ein sulfonsaures Salz erhielten, dessen Säurechlorid mit dem obigen identisch war. Hierzu ist zu bemerken, daß diese Bildungsweise von Fluornaphtalinsulfonsäure außerordentlich schlechte Ausbeuten liefert und daher für die Gewinnung dieser Substanz nicht in Frage kommt.

2-Fluornaphtalin ließ sich ebenfalls durch Sulfonieren in eine einheitliche Monosulfonsäure überführen. Um die feste

[1]) R. **24**, 30 (1905).

[2]) A. F. Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, Leipzig 1910, S. 56.

[3]) A. F. Holleman, R. **25**, 332 (1906).

[4]) B. **10**, 1137 (1877); **12**, 581 (1879).

[5]) Am. **13**, 219, 224 (1891).

[6]) B. **22**, 1845 (1889); vgl. auch Beilstein Bd. XI, S. 159; Öf. Sv. **1889**, 581; **1890**, 445.

Verbindung in gleicher Weise wie das flüssige 1-Fluornaphtalin mit Chlorsulfonsäure umsetzen zu können, wurde es in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Hierbei trat erhebliche Abkühlung ein als Zeichen bedeutender „negativer Lösungswärme", die beim Naphtalin etwa gleich, beim Vermischen von 1-Fluornaphtalin mit Tetrachlorkohlenstoff erheblich geringer war. Die Stellung des Sulfonsäurerestes in dieser Säure aus 2-Fluornaphtalin kann nicht mit gleicher Sicherheit angegeben werden wie bei der Säure aus 1-Fluornaphtalin. Doch glauben wir, daß *2-Fluor-naphtalinsulfonsäure-6* vorliegt.

Von E. J. van der Kam[1]) sind die Substitutionsregelmäßigkeiten bei Naphtalinderivaten übersichtlich zusammengestellt worden. Danach wäre in Parallele zu 2-Chlornaphtalin die Bildung von 6- oder 8-Sulfonsäure zu erwarten. Eintritt des Sulfonsäurerestes in 1 war auch noch auf Grund der im folgenden gezeigten Ergebnisse der Nitrierung in Betracht zu ziehen. Allerdings sprach die höhere Sulfonierungstemperatur für Eintritt des Sulfonsäurerestes in eine β-Stellung, da Sulfonierung in α-Stellung am Naphtalin im allgemeinen niedrigere Temperaturen erfordert.

Das Vorliegen von *2-Fluor-naphtalin-sulfonsäure-1* konnten wir dadurch ausschließen, daß es gelang, das Chlorid und Anilid dieser Säure aus 2-Amino-naphtalinsulfonsäure-1 (Tobiassäure) unmittelbar zu gewinnen. Sie wurden durch ihre Schmelzpunkte als verschieden von dem obigen Chlorid und Anilid der 2-Fluornaphtalinsulfonsäure erkannt.

Von einer 2-Fluornaphtalinsulfonsäure-8 wäre zu erwarten, daß die Schmelzpunkte, insbesondere des Chlorids, Amids und Anilids höher liegen, als sie bei unserer Säure gefunden wurden. Daß aus 2-Fluornaphtalin durch Sulfonierung eine 2-Fluor-naphtalinsulfonsäure-3 oder -7 entstanden sei, die auch β-Sulfonsäuren wären, erscheint uns nach den zitierten Substitutionsregeln, die sich beim 1-Fluornaphtalin durchaus als gültig erwiesen, unwahrscheinlich. Daher sei die obige Säure vom Schmelzp. 105° als 2-Fluor-naphtalinsulfonsäure-6 angesprochen.

Nitrierungen von Fluornaphtalin sollten durchgeführt werden, um die Darstellung eines Fluornaphtylamins zu ermöglichen, aus dem dann erstmalig ein Difluornaphtalin be-

[1]) E. J. van der Kam, Tabellarische Übersicht der Naphtalinderivate, bearbeitet von F. Reverdin u. E. Noelting (1927) Bd. I, S. XVI. Vgl. auch Arnell, Bl. [2] **45**, 184 (1886) sowie Salkind, B. **64**, 289 und H. W. Talen, B. **64**, 1218 (1931).

reitet werden konnte. Nach den Erfahrungen bei der Sulfonierung schien es, daß die Nitrierung von 1-Fluornaphtalin leichter zu einem einheitlichen mononitrierten Produkte führen würde. Tatsächlich ergab sich bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure der Dichte 1,50 auf eine Lösung von 1-Fluornaphtalin in Eisessig bei 60—70° in sehr guter Ausbeute *1-Fluor-4-nitronaphtalin* vom Schmelzp. 80°. Das gleiche Produkt wurde auch erhalten, als in Anlehnung an Literaturangaben für 1-Chlornaphtalin nitriert wurde. Da dabei Dinitroprodukte nicht beobachtet wurden, ist anzunehmen, daß eine Dinitrierung von 1-Fluornaphtalin stärkere Mittel erfordert. Die Stellung der Nitrogruppe ergab sich eindeutig aus der sehr leicht verlaufenden Umsetzung mit alkoholischem Kali, die zu dem bekannten *4-Nitro-1-naphtol-äthyläther* und weiterhin zu *4-Nitro-1-naphtol* führte.[1])

2-Fluornaphtalin ließ sich zwar auch nitrieren, und eines der erhaltenen Mononitroprodukte ist nach seinen Umsetzungen mit methyl- und äthylalkoholischem Kali, die bekannte *1-Nitro-2-naphtoläther* lieferten, *2-Fluor-1-nitronaphtalin*. Aber dieses entstand nicht allein, sondern stets im Gemisch mit anderen Nitrierungsprodukten. Aus den Nitrierungen mit konz. Salpetersäure der Dichte 1,4 konnte *2-Fluor-dinitronaphtalin* und mit Nitriersäure ein *2-Fluor-trinitronaphtalin* abgeschieden werden. Die aus 2-Fluornaphtalin erhaltenen Nitroverbindungen wurden zunächst nicht für eine Darstellung höher fluorierten Naphtalins benutzt.

Aber aus 1-Fluor-4-nitronaphtalin konnte sowohl mit Zinn wie mit Zink und Säure das erste Fluornaphtylamin dargestellt werden. Dieses *4-Fluor-1-naphtylamin* vom Schmelzpunkt 48° und Siedep.$_{16}$ 162° wurde durch die Benzoylverbindung vom Schmelzp. 197° sowie durch schwefelsaures und salzsaures Salz charakterisiert.

Die Diazotierung lieferte in knapp 60-proc. Ausbeute

[1]) 1-Fluor-4-nitronaphtalin verursacht auf der Haut unangenehmes Brennen und Jucken, verbunden mit meist schwacher Rötung. Diese Reizwirkung ist recht stark, hört aber nach einigen Stunden von selbst wieder auf; sie wurde bisher bei keiner anderen aromatischen Fluorverbindung beobachtet.

4-Fluor-naphtyl-1-diazoniumborfluorid, das recht beständig war, worauf auch der hohe Zersetzungspunkt von 162,5° hinwies; es konnte aus Aceton und Methylalkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeuten, die bei der Darstellung einer aromatischen Fluorverbindung nach dem Borfluoridverfahren erzielt werden, sind wesentlich abhängig von der Löslichkeit und dem Zersetzungspunkte des betreffenden Diazoniumborfluorides. Sie sind am größten, je schwerer löslich dieses ist und je tiefer es sich zersetzt. Demzufolge wirkten die bedeutende Löslichkeit und die ziemlich hohe Zersetzungstemperatur im vorliegenden Falle ungünstig. Immerhin verlief die trockne Zersetzung des Diazoniumsalzes ruhig und lieferte als erstes Difluornaphtalin *1, 4 - Difluornaphtalin.* Es unterscheidet sich außer durch seinen Schmelzp. 31,5° noch nicht wesentlich von den Monofluornaphtalinen. Durch seine Darstellung ist der Weg vorgezeigt zur Gewinnung höher fluorierter Naphtaline. Ebenso wie G. Schiemann und R. Pillarsky[1]) gleichzeitig zwei Fluoratome als Substituenten am Benzol einführen konnten, ließ sich ferner aus 1,5-Naphtylendiamin über 1,5-Naphtylen-bis-diazoniumborfluorid vom Zersetzungspunkt 184° *1,5-Difluornaphtalin* vom Schmelzp. 70,5° darstellen. Für die Gewinnung derartiger Fluornaphtaline, deren Fluoratome nicht am gleichen Ring sitzen, dürfte der hiermit beschrittene Weg am empfehlenswertesten sein.

Schließlich sei noch mitgeteilt, daß die Fluornaphtaline sich auch *bromieren* lassen. 1-Fluornaphtalin lieferte bei der Behandlung mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein erstes Fluorbromnaphtalin vom Schmelzp. 36° (aus Methylalkohol), dessen Brom am gleichen Ring steht wie das Fluor, wie Versuche zum oxydativen Abbau zeigten. Es ist ihm die Formel eines *1-Fluor-4-bromnaphtalins* zuzuschreiben. Der Beweis, daß dieses vorlag, wurde dadurch geführt, daß aus 4-Brom-1-naphtylamin nach dem Borfluoridverfahren die gleiche Verbindung erhalten wurde.

Durch die Ausarbeitung der Darstellungsvorschriften für

[1]) B. 62, 3036 (1929).

die beiden einfachen Fluornaphtaline, die Untersuchung ihrer Substitutionen und die Gewinnung der ersten Difluornaphtaline glauben wir in der vorliegenden Mitteilung die Wege gewiesen zu haben zur Darstellung beliebiger höherfluorierter und mit Fluor gemischt halogenierter Naphtaline. Besondere Anomalien in den Eigenschaften der Fluornaphtaline wurden im allgemeinen nicht festgestellt. Vielmehr ordnen sich ihre chemischen Eigenschaften und physikalischen Konstanten gut in die Reihen anderer zugehöriger Verbindungen ein.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung von 1-Fluornaphtalin.[1])

Gute Ausbeute an reinem Naphtyldiazoniumborfluorid wurde erzielt, wenn von salzsaurem Naphtylamin ausgegangen wurde, das durch mehrfaches Krystallisieren aus heißem Wasser gereinigt worden war. Aus 90 g 1-Naphtylaminchlorid wurden durch Diazotieren bei 0 bis $+5^0$ 110 g *1-Naphtyl-diazonium-borfluorid* (entsprechend 91 Proc. Ausbeute) erhalten. Diese lieferten bei der trockenen Zersetzung ein harziges Rohprodukt, aus dem durch Wasserdampfdestillation und Trennung des Destillates 40 g bräunliches *1-Fluor-naphtalin* abgeschieden wurden, entsprechend einer Ausbeute von 60 Proc., bezogen auf Diazoniumsalz, 55 Proc., bezogen auf Naphtylaminsalz.

Das durch wiederholte Destillation unter vermindertem Druck gereinigte 1-Fluornaphtalin stellt eine farblose Flüssigkeit vom Siedep.$_{760}$ 212° (geringe Zersetzung unter Gelbfärbung und Ätzung des Kolbens), Siedep.$_{11}$ 80°, Siedep.$_{17}$ 89°, dar. Es erstarrte in Eiskochsalzmischung krystallin und zeigte den Schmelzp. -9 bis -8^0.[2])

$d_4^{19} = 1{,}1339$. $d_4^{19,5} = 1{,}1332$. $d_4^{25} = 1{,}1287$.

$n_\alpha^{19,5} = 1{,}58617$. $n_D^{19,5} = 1{,}59389$. $n_\beta^{19,5} = 1{,}61475$.

$n_\gamma^{19,5} = 1{,}62819$.[3])

---

[1]) A. Ekbom u. R. Mauzelius, B. **22**, 1846 (1889); G. Balz u. G. Schiemann, B. **60**, 1189 (1927); vgl. auch A. Parts, Ph. Ch. B. **10**, 265 (1930).

[2]) A. Parts gibt den Schmelzpunkt mit -13^0 an; seine Dichteangabe $d_4^{2\,0} = 1{,}1340$ dürfte ein wenig zu hoch sein.

[3]) Diese Daten werden in anderem Zusammenhange ausgewertet werden. Sie sind bis auf geringfügige Abweichungen in der letzten Dezimale identisch mit den kürzlich veröffentlichten Werten von A. Parts.

2-Fluornaphtalin.[1])

Die Darstellung des *2-Naphtyl-diazonium-borfluorides* vom Zersp. 108° (Rosafärbung bei 105°), erfolgte durch Diazotieren bei — 14 bis — 4° und lieferte Ausbeuten über 90 Proc. Z. B. wurden aus 100 g salzsaurem Naphtylamin 130 g Diazoniumborfluorid erhalten. Es ließ sich aus Methylalkohol oder besser aus 55° warmem Aceton umkrystallisieren und bildete dann feine weiße Nadeln vom selben Zersetzungspunkt, die sich an der Luft langsam rosa färbten, im übrigen aber sehr beständig sind. Durch trockene Zersetzung von 122 g dieses Borfluorides wurden 51 g rohes *2-Fluornaphtalin* vom Schmelzp. 58,5° gewonnen, d. h. in einer Ausbeute von 69 Proc. bezogen auf Diazoniumsalz, 67 Proc. bezogen auf Naphtylamin. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte wiederum durch Wasserdampfdestillation und nachfolgende Destillation, am besten unter vermindertem Druck. Siedep.$_{737}$ 211,5°, Siedep.$_{16}$ 90°. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung betrug 61° nach Umkrystallisieren aus Alkohol wie nach Sublimation.[2])

Pikrate der beiden Fluornaphtaline.

Bei 25° wurden konz. Benzollösungen der Fluornaphtaline jeweils mit gleich molaren Mengen Pikrinsäure in Benzol vermischt. Nach mehrtägigem Stehen bei 0—10° schieden sich die Pikrate in gelben Nadeln ab: *1-Fluornaphtalinpikrat* (I) leuchtend gelb vom Schmelzp. 113° (aus Benzol umkrystallisiert), *2-Fluornaphtalinpikrat* (II) heller und in feineren Nadeln vom Schmelzp. 100°. Beide wurden schon durch kaltes Wasser zersetzt, II war auch aus Alkohol nicht umkrystallisierbar, da Pikrinsäure als schwerer löslicher Bestandteil zuerst ausfiel, während auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung 2-Fluornaphtalin ausgeschieden wurde. Im übrigen waren beide Pikrate sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, Aceton, leicht in Chloroform, unlöslich in Petroläther und Ligroin, aus Benzol umkrystallisierbar.

Zur Analyse wurde längere Zeit über siedendem Toluol erwärmt:

I. 0,1084 g Subst.: 0,2037 g CO_2, 0,0312 g H_2O. — 0,1263 g Subst.: 12,4 ccm N (26°, 761 mm).

II. 0,1050 g Subst.: 0,1970 g CO_2, 0,0264 g H_2O. — 0,1136 g Subst.: 11,0 ccm N (21°, 766 mm).

$C_{10}H_7F.C_6H_3O_7N_3$ (375)	Ber.	C 51,25	H 2,70	N 11,21
	I. Gef.	„ 51,25	„ 3,21	„ 11,22
	II. „	„ 51,17	„ 2,84	„ 11,33.

[1]) A. Ekbom u. R. Mauzelius, a. a. O.; Valentiner u. Schwarz, D.R.P. 96153; Z. Ang. 1898, 441; C. 1898, I, 1224; vgl. auch R. Pillarsky, Dipl.-Arb. Hannover 1927 und Mitt. V, B. 62, 3042 (1929).

[2]) A. Parts gibt 60,2° an, wenn sich das Thermometer ganz in Flüssigkeit befindet. Wir fanden so 60,8° (korr.).

Chlorid der 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4.

In der von F. Ullmann[1]) angegebenen Apparatur wurden bei 0—5° in 30 g Chlorsulfonsäure 5 g 1-Fluornaphtalin unter Umschütteln eingetragen. Es entwich lebhaft Salzsäuregas, und die Reaktion war ohne bemerkenswerte Erwärmung schnell beendet. Bei zu langsamer Zugabe des Fluornaphtalins verstopfte sich das Rohr des Tropftrichters. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, wobei sich 24 g hellgefärbtes rohes Chlorid vom Schmelzp. 84° ausschieden, die aus Chloroform umkrystallisiert, nach Waschen mit Chloroform und Petroläther rein weiß waren und den Schmelzp. 86° zeigten. Ausbeute: 97 Proc. Besser als durch Umkrystallisieren ließ sich das Chlorid durch Destillation im Hochvakuum reinigen, wobei nach zweimaliger Destillation ein hochviscoses farbloses Öl erhalten wurde, das langsam zu weißen Krystallen vom Schmelzp. 86° erstarrte. Siedep.$_4$ 145—148°; Siedep.$_{0,05}$ 131,5 bis 132°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser. Das gleiche Chlorid wurde auch aus dem Natriumsalz mit Phosphorpentachlorid erhalten.

Aus Naphtionsäure.[2])

Die Lösung von je 15 g naphtionsauren Natriums in 25 ccm 2n-Natronlauge wurde nach Hinzufügen von 4 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser unter Eiskühlung in 50 ccm 4n-Salzsäure eingerührt, die ausfallende *p-Diazo-naphtalinsulfonsäure* abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Beim Eintragen dieser Verbindung (in 4 Ansätzen) in warme Flußsäure erfolgte erst nach einiger Zeit Reaktion unter Stickstoffentwicklung und gleichzeitiger Harzbildung. Aus dem harzigen Gemisch von Reaktionsprodukten konnte nach Neutralisation mit Kaliumcarbonat und Abnutschen durch Ausziehen mit Alkohol ein unreines Kaliumsalz gewonnen werden, das mit Phosphorpentachlorid ein *1-Fluor-naphtalinsulfonsäure-4-chlorid* vom Schmelzp. 85° (aus Chloroform) ergab, dessen Mischschmelzpunkt mit dem obigen Chlorid vom Schmelzp. 86° 85° betrug. Ausbeute gering.

1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4.

Durch Erhitzen von 10 g Chlorid (s. o.) mit 20 ccm dest. Wasser im Einschlußrohre während 15 Stdn. auf 130—150° wurde eine klare, dunkelbraune Lösung erhalten, aus der ein Teil der Säure in glänzenden Flittern ausfiel. Das Filtrat ergab nach dem Einengen im Vakuum auf etwa 3 ccm beim Abkühlen weiße *1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4*, die auf einer

[1]) F. Ullmann, A. **327**, 106 (1903).
[2]) a. a. O.

Glasnutsche scharf abgesaugt und im Vakuum auf Ton über Kali und Schwefelsäure getrocknet und vom Rest Salzsäure befreit wurde. Ausbeute 9 g, d. h. 84 Proc.; Schmelzp. 100°.

Zur Reinigung durch Krystallisation wurde in viel siedendem Äther gelöst, filtriert und der Äther im Vakuum abgedampft. Erst nachdem nahezu aller Äther entfernt war, krystallisierte die Säure rein weiß aus. Sie wurde mit etwas Äther gewaschen, zeigte wiederum den Schmelzp. 100° und enthielt, wie die Analyse zeigte, 2 Mol Krystallwasser.

0,1145 g Subst. (1 Stde. über siedendem Aceton in der Trockenpistole): 0,1915 g CO_2, 0,0472 g H_2O. — 1,0416 g Subst.: 0,1472 g Gewichtsverlust nach 3stündigem Erwärmen über siedendem Toluol bei 18 mm.

$C_{10}H_7O_3FS.2\,aq$ (262)	Ber.	C 45,80	H 4,23	H_2O 13,75
	Gef.	„ 45,61	„ 4,60	„ 14,13.

Durch unmittelbare *Sulfonierung*[1]) von 1-Fluornaphtalin mit rauchender Schwefelsäure von 15 Proc. Anhydridgehalt bei 100° wurde durch Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4 vom Schmelzp. 96° erhalten. Besser wurde das Sulfonierungsgemisch in die doppelte Gewichtsmenge siedenden Wassers gegossen und mit Kochsalz das *Natriumsalz* der 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4 ausgesalzen. Dieses wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es war in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in warmem Alkohol leicht und in siedendem Wasser sehr leicht löslich. Aus 30 g Fluornaphtalin wurden 38 g, d. h. etwa 75-proc. Ausbeute erhalten.

Das *Bleisalz* wurde aus Wasser umkrystallisiert.

0,2940 g Subst.: 0,1354 g $PbSO_4$.

$(C_{10}H_6O_3FS)_2Pb$ (657) Ber. Pb 31,54 Gef. Pb 31,46.

Fällung einer konz. Natriumsalzlösung mit Silbernitrat ergab ein *Silbersalz*.

Amid: beim Zutropfen von konz. wäßrigen Ammoniak zu einer Lösung von 5 g Chlorid in wenig Alkohol trat lebhafte Reaktion ein, die durch kurzes Erwärmen beendet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit einer Mischung von Alkohol und Benzol (1 : 1) ausgezogen und so 4 g Amid in glänzenden, weißen Schuppen vom Schmelzp. 206° (Literatur 204/205°) in einer Ausbeute von 86 Proc. erhalten.

Das *Anilid* vom Schmelzp. 144° (aus verd. Alkohol) wurde durch Umsetzung von 5 g Chlorid mit Anilin in 50-proc. Ausbeute erhalten.

[1]) Einzelheiten vgl. W. Gueffroy, Dipl.-Arbeit. Hannover 1929, S. 15.

0,1233 g Subst.: (5 Stdn. über siedendem Toluol): 0,2875 g CO_2, 0,0475 g H_2O. — 0,1445 g Subst.: 5,9 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{16}H_{12}O_2NFS$ (301)	Ber.	C 63,49	H 4,02	N 4,65
	Gef.	„ 63,60	„ 4,31	„ 4,70.

Chlorid der 2-Fluornaphtalinsulfonsäure-6.

In der bei dem isomeren Chlorid auf S. 277 beschriebenen Weise wurde eine Lösung von 15 g 2-Fluornaphtalin in 10 g Tetrachlorkohlenstoff unter gutem Umschütteln in 30 g eisgekühlte Chlorsulfonsäure eingetragen. Ohne Erwärmung und unter lebhafter Salzsäureentwicklung war die Reaktion bald beendet, worauf der mit Eis abgeschiedene Anteil des Chlorides abgesaugt und der im Tetrachlorkohlenstoff gelöst gebliebene Anteil im Vakuum ohne Erwärmung von diesem Lösungsmittel befreit wurde. Die gereinigten Rohchloride betrugen 20 g entsprechend einer Ausbeute von 80 Proc., ihr Schmelzpunkt lag bei 95°; sie wurden durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Waschen mit einem Gemisch aus 1 Tl. Chloroform und 3 Tln. Petroläther in schönen farblosen Krystallen vom Schmelzp. 97° erhalten. Auch dieses Chlorid konnte besser durch Destillation im Hochvakuum gereinigt werden, wobei es unter 0,05 mm bei 144° überging. Schmelzpunkt des leicht erstarrenden Destillates 100°. In ähnlicher Ausbeute wurde das gleiche Chlorid auch durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid erhalten.

0,2168 g Subst.: 0,1286 g AgCl.

$C_{10}H_6F.SO_2Cl$ (245)	Ber.	Cl 14,5	Gef. Cl 14,7.

2-Fluornaphtalinsulfonsäure-6.

Die Darstellung und Reinigung dieser Säure entsprach der oben beschriebenen 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4. Aus 10 g Chlorid wurden durch 10-stündige Einwirkung von 20 ccm Wasser bei 130—150° 8 g Säure vom Schmelzp. 103° erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 80 Proc. Die reine, sehr hygroskopische Säure schmilzt bei 105° und enthält 1 Mol H_2O.

0,1069 g Subst. (1 Stde. bei 60° i. V.): 0,1916 g CO_2, 0,0387 g H_2O. — 0,5630 g Subst. (2 Stdn. i. V. bei 110°) verloren 0,0430 g.

$C_{10}H_7O_3FS.1aq$ (244)	Ber.	C 49,18	H 3,7	H_2O 7,4
	Gef.	„ 48,9	„ 4,05	„ 7,7.

Die unmittelbare *Sulfonierung* von 2-Fluornaphtalin wurde nach Ermittlung der besten Bedingungen so durchgeführt, daß 25 g rauchende Schwefelsäure von 15 Proc. Anhydridgehalt unter kräftigem Umrühren in 30 g 2-Fluornaphtalin,

die in einem Paraffinbade auf 110° erwärmt wurden, eintropften, ohne daß die Reaktionstemperatur 130° überstieg; das einheitlich, grün gefärbte Gemisch wurde 1—2 Stunden auf 120° gehalten. Beim Verdünnen mit Eiswasser wurde rohe *2-Fluornaphtalinsulfonsäure-6* vom Schmelzp. 100° erhalten. Ebenso wie bei 1-Fluornaphtalinsulfonsäure-4 beschrieben, wurde das *Natriumsalz* der Säure durch Aussalzen aus dem verdünnten Sulfonierungsgemische gewonnen. Die dabei erhaltenen 37 g entsprachen einer Ausbeute von 73 Proc.

Das *Bleisalz* war schwerer löslich als das der isomeren Säure.

0,2858 g Subst.: 0,1306 g $PbSO_4$.

$(C_{10}H_6O_3FS)_2Pb$ (657) Ber. Pb 31,5 Gef. Pb 31,2.

Das *Amid* wurde nach Umkrystallisieren aus 70-proc. Alkohol in weißen Blättchen vom Schmelzp. 133° erhalten.

0,1244 g Subst.: 0,2430 g CO_2, 0,0432 g H_2O. — 0,1322 g Subst.: 7,3 ccm N (22°, 766 mm).

$C_{10}H_8O_2NFS$ (225)	Ber.	C 53,3	H 3,6	N 6,2
	Gef.	„ 53,3	„ 3,9	„ 6,4.

Das *Anilid* krystallisierte aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 129°.

0,1279 g Subst.: 0,2996 g CO_2, 0,0468 g H_2O. — 0,0433 g Subst.: 2,96 ccm n/20-HCl.[1])

$C_{16}H_{12}O_2NFS$ (301)	Ber.	C 63,8	H 4,0	N 4,7
	Gef.	„ 63,9	„ 4,1	„ 4,8.

Derivate von 2-Fluornaphtalinsulfonsäure-1 aus 2-Amino-naphtalinsulfonsäure-1 (Tobiassäure).[2])

In ähnlicher Weise wie S. 277 bei der Umsetzung von Naphtionsäure angegeben wurde, konnte durch Flußsäureumsetzung der Diazonaphtalinsulfonsäure aus 2-Aminonaphtalinsulfonsäure-1 und Aussalzen mit Soda ein unreines Natriumsalz und daraus durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid *2-Fluornaphtalinsulfonsäure-1-chlorid* als dunkles Harz erhalten werden. Dieses zeigte nach Destillation im Hochvakuum und Umkrystallisieren aus Chloroform den Schmelzp. 59,5° (nach Sinterung

[1]) Diese N-Bestimmung wurde nach der Halbmikromethode von L. Orthner u. L. Reichel, Organ. chem. Praktikum (1929) S. 240ff. durch Herrn cand. chem. H. Wegner ausgeführt, dem wir dafür bestens danken.

[2]) Für Beschaffung dieser Säure möchten wir Herrn Direktor Dr. A. Beil-Höchst auch an dieser Stelle bestens danken.

bei 55°) und schmolz mit dem oben beschriebenen Chlorid der 2-Fluornaphtalinsulfonsäure-6 vom Schmelzp. 100° gemischt, zwischen 39 und 66°. Da es merkwürdigerweise mit 2-Fluornaphtalin vom Schmelzp. 61° den Mischschmelzp. 60,5° ergab, wurde eine Lösung des Chlorides in wenig Alkohol mit Anilin zum *Anilid* der 2-Fluornaphtalinsulfonsäure-1 umgesetzt, das nach Umkrystallisieren aus wenigen Tropfen Alkohol bei 142,5° unter Zersetzung und Dunkelfärbung schmolz (Sintern bei 140°) und mit dem oben beschriebenen Anilid der 2-Fluornaphtalinsulfonsäure-6 vom Schmelzp. 129° einen unscharfen Mischschmelzpunkt von 119° ergab. Auch hier war die Ausbeute an Chlorid nur gering.

1-Fluor-4-nitro-naphtalin.

Eine Lösung von 20 g 1-Fluornaphtalin in 40 ccm Eisessig wurde portionsweise mit 40 g rauchender Salpetersäure versetzt. Nach Zugabe des ersten Drittels Salpetersäure trat beim Umschütteln Reaktion unter Erwärmung auf etwa 80° ein, nach deren Abklingen mit dem langsamen Zusatz von Salpetersäure fortgefahren wurde. Nachdem die gesamte Salpetersäuremenge zugegeben war, wurde die Temperatur 5 Stunden auf 60—70° gehalten. Nach Stehen des Reaktionsgemisches über Nacht krystallisierten 10 g Nitroprodukt vom Schmelzpunkt 71—74° in gelben Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Das Filtrat wurde auf Eis gegossen; dabei fielen noch 13 g rötlich gefärbtes Nitroprodukt aus. Dieses *1-Fluor-4-nitronaphtalin* schmolz nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 80°, krystallisierte in schönen gelben Nadeln und war in allen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich. Rohausbeute 88 Proc. d. Th.

4,910 mg Subst.: 11,280 mg CO_2, 1,38 mg H_2O. — 0,1263 g Subst.: 8,5 ccm N (21°, 774 mm).

$C_{10}H_6O_2NF$ (191)	Ber.	C 62,8	H 3,14	N 7,34
	Gef.	„ 62,7	„ 3,15	„ 7,96.

Das gleiche Nitroprodukt vom Schmelzp. 80° (aus Alkohol) wurde auch erhalten, als in Anlehnung an die Vorschriften von A. Atterberg[1]) oder des D.R.P. 120585[2]) für die Nitrierung von Chlornaphtalin verfahren wurde.

Spaltung. Beim Versetzen einer Lösung von 2 g 1-Fluor-4-nitronaphtalin in Äthylalkohol mit wenigen ccm alkoholischer Kalilauge

[1]) A. Atterberg. B. 9, 927 (1876).

[2]) Chemische Fabr. Griesheim; Friedländer VI, 176; C. 1901, I, 1219.

(entsprechend 2 Mol Kali) trat Rotfärbung der gelben Lösung ein. Nach kurzem Aufkochen wurde das Gemisch über Nacht stehen gelassen, wobei sich 1,9 g gelbe Nadeln von *1-Äthoxy-4-nitronaphtalin* vom Schmelzpunkt 114—117° ausschieden, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol oder Tetrachlorkohlenstoff den in der Literatur[1]) angegebenen Schmelzp. 116/117° zeigten. Ausbeute 84 Proc.

Wurde nach mehrstündigem Kochen der mit 2 Mol alkoholischem Kali vermischten Lösung von 4 g 1-Fluor-4-nitronaphtalin von den zuerst abgeschiedenen 2 g Äthoxyverbindung vom Schmelzp. 116/117° (vgl. oben) abfiltriert und das Filtrat mit konz. Salzsäure angesäuert, so fielen 1,5 g gelbes *4-Nitro-1-naphtol* vom Schmelzp. 163° aus, das nach mehrfachem Umkrystallisieren in hellgelben feinen Nadeln von dem in der Literatur[2]) angegebenen Schmelzp. 164° gewonnen wurde. Ausbeute 38 Proc. an Nitronaphtol neben 44 Proc. an Äthyläther.

Zur Nitrierung von 2-Fluornaphtalin.

Aus 25 g 2-Fluornaphtalin, die in 25 ccm Eisessig gelöst und durch allmähliche Zugabe von 37 g rauchender Salpetersäure (d = 1,50) nitriert wurden, worauf durch 5stündiges Erwärmen auf 60°, kurzes Aufkochen und Stehenlassen über Nacht die Nitrierung vervollständigt wurde, wurden fast 30 g eines Nitroproduktes erhalten, das unscharf zwischen 50 und 55° schmolz. Der größte Teil davon (23,5 g) krystallisierte aus dem Nitriergemisch aus, der Rest wurde durch Zugabe von Wasser ausgeschieden. Durch Umkrystallisieren wurden krystalline Produkte erhalten, die zwar höher, aber stets innerhalb von 3—7 Graden schmolzen. Eine 12mal aus Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Methylalkohol umkrystallisierte Probe zeigte den Schmelzp. 73—76°. Seine Analyse ergab einen Stickstoffwert (8,2), der auf ein Gemisch von Mono- und etwa 10 Proc. Dinitro-fluornaphtalin hinwies.

Aus 4 g dieses Hauptproduktes der milden Nitrierung wurden in genau gleicher Weise, wie oben bei 1-Äthoxy-4-nitronaphtalin beschrieben ist, 1,5 g *2-Äthoxy-1-nitronaphtalin* vom Schmelzp. 102° gewonnen, das nach Umkrystallisieren aus Aceton in rechteckigen gelben Krystallen vom Schmelzp. 103—104° [wie Literatur[3])] erhalten wurde. Bei ebensolcher Umsetzung von 4 g mit methylalkoholischem Kali wurden 1,5 g *2-Methoxy-1-nitronaphtalin* vom Schmelzp. 121—124° erhalten, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol und Aceton den Schmelzp. 126,5—128° zeigten. Lit.[4]): 126/127°; 128°.

---

[1]) P. Heermann, J. pr. [2] **44**, 238 (1891).

[2]) G. Andreoni, u. R. Biedermann, B. **6**, 342 (1873); vgl. auch D.R.P. 117731, C. **1901**, I, 548.

[3]) L. Wittkampf, B. **17**, 394 (1884).

[4]) Mundici, Gazz. chim. Ital. **39**, 127 (1909); F. Franzis, B. **39**, 3802 (1906).

2-Fluor-dinitronaphtalin.

Durch Eintragen von 2-Fluornaphtalin in überschüssige Salpetersäure (d = 1,4) und zweistündiges Erwärmen auf 90° wurde ein Rohprodukt erhalten, das zwischen 92 und 123° schmolz. Es ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und ergab nach 6maligem Umkrystallisieren schöne hellgelbe Nadeln, die innerhalb von 12 Graden schmolzen (148 bis 160°), und als Gemisch isomerer *2-Fluor-dinitronaphtaline* anzusprechen sind.

0,1219 g Subst.: 12,5 ccm N (23°, 757 mm).

$C_{10}H_7O_4N_2F$ (236) Ber. N 11,86 Gef. N 11,78.

2-Fluor-trinitronaphtalin.

Durch Eintragen von 2-Fluornaphtalin in ein Gemisch von 2 Tln. konz. Schwefelsäure und 1 Tl. rauchende Salpetersäure der Dichte 1,50 und $1^1/_2$stündiges Erwärmen auf 100° wurde beim Eingießen in Wasser ein Rohprodukt erhalten, das zwischen 125 und 175° schmolz. Der in siedendem Alkohol unlösliche Anteil dieses Rohproduktes schmolz bei 184° und war leicht löslich in Aceton. Durch Fällung der acetonischen Lösung mit Alkohol wurde eine Fraktion vom Schmelzp. 163—175° ausgeschieden, während aus dem Aceton–Alkoholgemisch einheitliche hellglänzende Nadeln von *2-Fluor-trinitronaphtalin* auskrystallisierten, die bei 186—189° und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Aceton–Alkohol bei 192—193° schmolzen.

0,1095 g Subst.: 14,7 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{10}H_4O_6N_3F$ (281) Ber. N 15,0 Gef. N 15,4.

4-Fluor-1-naphtylamin.

Eine alkoholische Lösung von 10 g 1-Fluor-4-nitronaphtalin wurde mit Zinn und Salzsäure in etwa 4 Stdn. reduziert. In die auf das dreifache Volumen verdünnte kochende Lösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis alles Zinn ausgefällt war; aus dem Filtrat krystallisierten nach Einengen im Vakuum 9 g salzsaures *4-Fluor-1-naphtylamin* rein weiß aus, entsprechend einer Ausbeute von 88 Proc. Das salzsaure Salz schmolz um 280° unter Zersetzung (geschlossenes Röhrchen). Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Nachwaschen mit Äther wurde es rein weiß erhalten, färbte sich jedoch nach einiger Zeit hellviolett.

0,0994 g Subst.: 6,2 ccm N (21°, 757 mm).

$C_{10}H_8NF.HCl$ (197) Ber. N 7,1 Gef. N 7,2.

Das freie 4-Fluor-1-naphtylamin wurde sowohl aus der Zinn-Doppelverbindung als auch unmittelbar durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Es zeigte rein weiß den Schmelzpunkt 47°, verfärbte sich aber schnell nach Violett-schwarz.

Nach mehrmaliger Destillation unter vermindertem Druck (Siedep.$_{16}$ 162°) lag der Schmelzp. bei 48°; doch waren auch diese Krystalle noch hellgelb.

Die *Benzoyl*verbindung wurde aus Alkohol rein weiß erhalten. Schmelzp. 197°.

0,0518 g Subst.: 0,1460 g CO_2, 0,0237 g H_2O. — 0,1033 g Subst.: 4,9 ccm N (24°, 763 mm).

$C_{17}H_{12}ONF$ (265)	Ber.	C 77,0	H 4,6	N 5,3
	Gef.	„ 76,9	„ 5,1	„ 5,5.

Das *schwefelsaure* 4-Fluor-1-naphtylamin wurde durch Zinkreduktion erhalten und bildet dünne glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 230°.

1,1988 g Subst.: 0,6454 g $BaSO_4$.

$(C_{10}H_8NF)_2H_2SO_4$ (420) Ber. SO_4 22,85 Gef. SO_4 22,62.

1,4-Difluornaphtalin.

Die Diazotierung von 40 g schwefelsaurem 4-Fluor-1-naphtylamin in 20 ccm 20-proc. Salzsäure mit konz. Natriumnitritlösung (enthaltend 15 g Nitrit) bei −13 bis +2° während $^3/_4$ Stdn. lieferte nach Versetzen der dunkelbraunen Diazoniumsalzlösung mit 60 ccm etwa 40-proc. Borfluorwasserstoffsäure 23 g olivgrün gefärbtes *4-Fluor-naphtyl-1-diazoniumborfluorid* vom Zersetzungspunkt 137°, entsprechend einer Ausbeute von 47 Proc. Während das trockne Salz sehr beständig war, trat beim Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder Aceton teilweise Zersetzung unter Stickstoffentwicklung auf. Das umkrystallisierte Salz lag in braunen Nadeln vom Zersetzungspunkt 163° vor. Ein Rohprodukt wurde 6 Wochen nach seiner Darstellung analysiert.[1])

0,2000 g Subst.: 18,2 ccm N (18°, 747 mm).

$C_{10}H_6N_2F.BF_4$ (260) Ber. N 10,8 Gef. N 10,5.

Die trockne Zersetzung von 20 g dieses Salzes lieferte außer harzigen Nebenprodukten 6 g *1,4-Difluornaphtalin* vom Schmelzp. 30°. Es wurde wie die monofluorierten Naphtaline durch Wasserdampfdestillation und nachfolgende Va-

[1]) Methode siehe G. Schiemann u. R. Pillarsky, B. 62, 3042 (1929).

kuumdestillation gereinigt. So wurden weiße Krystalle vom konstant bleibenden Schmelzp. 31,5°, Siedep.$_{24}$ 98—99°, Siedepunkt$_{21}$ 97—98° erhalten, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich waren.

0,1504 g Subst.: 0,4025 g CO_2, 0,0542 g H_2O.

$C_{10}H_6F_2$ (164) Ber. C 73,2 H 3,7 Gef. C 73,0 H 4,0.

1,5-Difluornaphtalin.

8,5 g salzsaures 1,5-Naphtylendiamin, dargestellt aus 8 g reinem 1,5-Dinitronaphtalin nach R. Meyer und W. Müller[1]) wurden in konz. Salzsäure mit einer konz. Lösung von 6 g Natriumnitrit bei −8 bis +3° während 40 Minuten diazotiert und durch Zugabe von 25 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure 12 g hellrötlich gefärbtes *1,5-Naphtylen-bis-diazoniumborfluorid* vom Zersetzungspunkt 180° (Zersetzungsbeginn 150°) entsprechend einer Ausbeute von 92 Proc. erhalten. Nach Umkrystallisieren aus wenig Wasser von 60° zeigten die rotbraunen Nadeln den Zersetzungspunkt 184° (Beginn 158°).

0,1062 g Subst.: 14,1 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{10}H_6N_4.B_2F_8$ (356) Ber. N 15,73 Gef. N 15,49.

Durch trockne Zersetzung von 10 g dieses Salzes wurden 2,5 g *1,5-Difluornaphtalin* vom Schmelzp. 70,5° (aus 50-proc. Alkohol oder nach Sublimation) dargestellt, entsprechend 54,4 Proc. Ausbeute, berechnet auf Bis-diazoniumsalz. Infolge des hohen Zersetzungspunktes war die Harzbildung nicht unbeträchtlich.

0,1165 g Subst.: 0,3110 g CO_2, 0,0407 g H_2O.

$C_{10}H_6F_2$ (164) Ber. C 73,2 H 3,7 Gef. C 72,8 H 3,9.

1-Fluor-4-bromnaphtalin.

a) Durch Bromierung von 1-Fluornaphtalin. Eine Lösung von 5 g 1-Fluornaphtalin in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde tropfenweise mit 5,5 g Brom versetzt. Nach Zugabe der ersten Tropfen trat bei vorsichtigem Erwärmen auf 50—60°

[1]) B. **30**, 773 (1897).

unter Entwicklung von Bromwasserstoff Reaktion ein, die durch gelindes Erwärmen in Gang gehalten wurde, bis alles Brom eingetropft war. Dann wurde die Temperatur erhöht, die Mischung bis zum Aufhören der Bromwasserstoffentwicklung im Sieden erhalten, das Lösungsmittel abdestilliert und der in der Kälte erstarrende Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei wurden neben wenig unverbrauchtem Fluornaphtalin 5,5 g *1-Fluor-4-bromnaphtalin* als weiße Nadeln vom Schmelzp. 36° erhalten entsprechend einer Ausbeute von 71 Proc. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol hatten sie den konstant bleibenden Schmelzpunkt 37°. Sie waren in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0,1700 g Subst.: 0,3323 g CO_2, 0,0419 g H_2O. — 0,1127 g Subst.: 0,0934 g AgBr.

$C_{10}H_6BrF$ (225)	Ber.	C 53,3	H 2,7	Br 39,4
	Gef.	„ 53,3	„ 2,8	„ 39,5.

Bei der *Oxydation* von 1,5 g 1-Fluor-4-bromnaphtalin, gelöst in 30 ccm Eisessig, mit 10 g Chromsäure unter Zusatz von wenig Vanadinpentoxyd während $1^1/_2$stündigen Kochens unter Rückfluß wurden neben 0,15 g weißen Krystallen, die sich beim Eingießen der grünen Oxydationsmischung in Wasser ausschieden, durch konz. Salzsäure 0,5 g halogenfreie o-Phtalsäure vom Schmelzp. 196—197° erhalten, deren Mischschmelzpunkt mit reiner o-Phtalsäure vom Schmelzp. 201° bei 198° lag. Die unmittelbar auskrystallisierten 0,15 g Krystalle schmolzen bei 155° (nach Sintern bei 150°), waren in Alkohol schwer, im Wasser kaum, in verdünnter Natronlauge sehr leicht löslich, färbten beim Erhitzen am Kupferdraht die Flamme intensiv grün und dürften 1-Fluor-4-bromphtalsäure (2,3) sein. Mischschmelzpunkt mit reiner o-Phtalsäure zwischen 165 und 178°.

b) Aus 4-Brom-1-naphtylamin.[1]) Die Diazotierung von 10,5 g 4-Brom-1-naphtylamin in 20 ccm konz. Salzsäure bei etwa — 5° dauerte $^3/_4$ Stdn. und ergab auf Zusatz von 15 ccm konz. Borfluorwasserstoffsäure 14 g 4-Bromnaphtyl-1-diazoniumborfluorid als graugrünliche Nadeln vom Zersetzungsp. 151,5°, die aus Methylalkohol umkrystallisierbar waren und in einer Ausbeute von 97 Proc. erhalten wurden.

0,1348 g Subst.: 9,1 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{10}H_6N_2Br.BF_4$ (321) Ber. N 8,7 Gef. N 7,9.

Die trockene Zersetzung von 13 g dieses Salzes ergab bei ruhigem Verlaufe einen harzigen Rückstand, aus dem durch Wasserdampfdestilla-

[1]) Dargestellt nach B. **11**, 1906 (1879); B. **4**, 850 (1872).

tion und Umkrystallisieren aus Methylalkohol 6 g *1-Fluor-4-bromnaphtalin* vom Schmelzp. 36° erhalten werden, entsprechend einer Ausbeute von 66 Proc. bezogen auf Diazoniumsalz, 60 Proc. bezogen auf Amin. Keine Schmelzpunktserniedrigung mit 1-Fluor-4-bromnaphtalin aus 1-Fluornaphtalin.

Herrn Prof. Skita danken wir bestens für die Mittel seines Institutes, den Werken Leverkusen und Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. für freundliche Überlassung von Präparaten. Auch stand dem einen von uns ein Stipendium der van't Hoff-Stiftung zur Verfügung, für das ebenfalls hier gedankt sei.

Über die Sulfierung des Phtalsäureanhydrids;

von *Hans Waldmann* und *Erw. Schwenk.*

Mit 1 Figur im Text.

(Eingelaufen am 1. Mai 1931.)

Von den Sulfosäuren der Phtalsäure und ihres Anhydrids sind bisher neben der genauer studierten 4-Sulfophtalsäure nur noch die 3-Sulfophtalsäure und eine nicht näher charakterisierte Disulfophtalsäure bekannt geworden.

Nur die erste dieser Säuren ist durch direkte Einwirkung von Oleum auf Phthalsäureanhydrid schon vor langer Zeit von Reé[1]) erhalten worden. Sein Verfahren ist in der jüngsten Zeit in dem DRP. 500914 der I. G. Farbenindustrie A.-G. durch Verwendung von Quecksilber als Katalysator verbessert worden.[2]) Neben diesen beiden direkten Verfahren hat das DRP. 91202 der Badischen Anilin- und Sodafabrik[3]) gezeigt, daß man durch Erhitzen von Naphtalin mit konz. Schwefelsäure auf 220° ebenfalls die oben erwähnte 4-Sulfophthalsäure erhält, vermutlich weil das zuerst durch Oxydation des Naphtalins entstandene Phtalsäureanhydrid nachträglich sulfiert wird. Das gleiche Verfahren liefert auch eine Disulfophtalsäure, deren Konstitution aber nicht angegeben wird.

Die 3-Sulfophthalsäure ist nur durch oxydativen Abbau aus dem Naphtalin-1-sulfosäureamid[4]) gewonnen worden.

---

[1]) A. **233**, 216 (1886). Vgl. auch Weizman u. Bentley, Journ. Soc. Chem. **91**, 100 (1907).

[2]) C. **1930**, II, 1614. [3]) Friedl. IV, 164.

[4]) Moulton, Am. Soc. **13**, 194 (1891) und Zinke u. Greune, A. **427**, 232 (1922).

Im Verlaufe von Arbeiten, über welche demnächst berichtet werden soll, standen wir vor der Aufgabe, ein möglichst reines 4-Sulfophtalsäureanhydrid als Ausgangsmaterial zu verwenden. Wir zeigen durch die im folgenden zu beschreibenden Versuche, daß man ein praktisch reines und vor allem von Schwefelsäure fast freies 4-Sulfophtalsäureanhydrid erhalten kann, wenn man die Sulfierung des Phtalsäureanhydrids nicht mit Oleum sondern mit Schwefelsäureanhydrid vornimmt. Man hat durch diese neue Methode den großen Vorteil, daß in das Endprodukt nur geringe Mengen von Schwefelsäure gelangen und daß man gleich das wertvolle *Anhydrid der Säure* erhält. Die Salze der Säure lassen sich aus dem Reaktionsgemisch leicht direkt gewinnen, indem man dieses je nachdem völlig oder teilweise mit Carbonaten oder Hydroxyden umsetzt, ohne daß man genötigt wäre, die umständliche und verlustreiche Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Kalk zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure vorzunehmen.

Im weiteren Verlauf unserer Versuche wollten wir feststellen, wie sich der Ablauf unserer Sulfierungsmethode gestaltet, wenn man zu dem Reaktionsgemisch Quecksilber oder seine Salze zusetzt. Diese im übrigen schon vor der Auslage des oben erwähnten D.R.P. 500914 begonnenen Versuche haben uns zu Ergebnissen geführt, die von denen dieses Patents abweichen.

Wir erhielten bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid bei Gegenwart von Quecksilber auf Phtalsäureanhydrid neben geringen Mengen von 3-Sulfophtalsäure in der Hauptsache eine Disulfosäure des Phtalsäureanhydrids, die sich als 3,5-Disulfo-phtalsäure erwies. Der orientierenden Wirkung des Quecksilbers entsprechend, enthält sie also die eine Sulfogruppe in ortho-Stellung zur einen Carboxylgruppe.

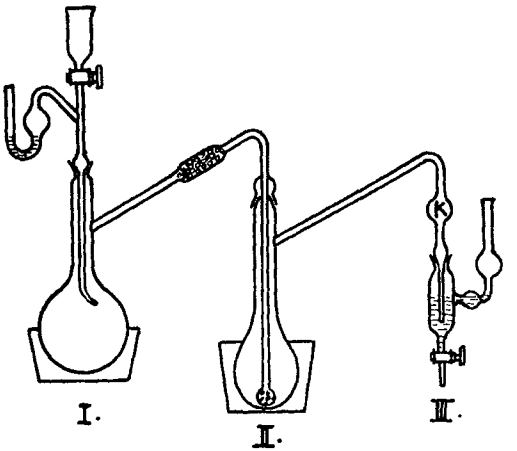
Da wir die Angaben des D.R.P. 500914, nach denen die Sulfogruppe ausschließlich in die 4-Stellung gehen soll, nicht nachgeprüft haben, können wir keinen Grund für die Abweichung der beiderseitigen Resultate angeben. Vielleicht spielt es eine Rolle, daß wir mit Schwefelsäureanhydrid arbeiten, statt mit Oleum, und daß die zur Anwendung kommenden Temperaturen verschieden sind.

Die Analogie im Verhalten des Phtalsäureanhydrids und des Anthrachinons, auf welche schon vor vielen Jahren

Kaufmann und Beiswenger[1]) und später der eine von uns [Schwenk][2]) hingewiesen haben, scheint sich uns auch noch in einer weiteren interessanten Beobachtung auszusprechen, die wir im Laufe unserer Sulfierungsversuche machen konnten. Läßt man nascierendes Chlor auf die Sulfosäuren der Phtalsäure einwirken, so wird die Sulfogruppe durch Chlor ersetzt, ganz so wie es Ullmann[3]) für die Anthrachinonreihe beschrieben hat. Durch diese Reaktion ergibt sich ein Weg zur Identifikation der erhaltenen Sulfosäuren.

Experimenteller Teil.

Als Apparatur haben wir für unsere Laboratoriumsversuche die in der folgenden Skizze dargestellte verwendet.



Alle Verbindungen sind hier durch Schliffe hergestellt; man verwendet am besten Kappenschliffe, damit die als Schmierung verwendete Schwefelsäure nicht in das Reaktionsgemisch zurückfließen kann. In Kolben I wird aus 60-proc. Oleum Schwefeltrioxyd entwickelt, das durch das schiefgestellte Ansatzrohr in den Kjeldahlkolben II geleitet wird. Dieses Ansatzrohr hat eine Erweiterung, die mit Glasperlen gefüllt wird, um mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten. Das Einleitungsrohr hat am Ende eine kugelförmige mit kleinen Löchern versehene Erweiterung, um eine gute Verteilung des Schwefelsäureanhydrids zu ermöglichen.

---

[1]) Ber. **36**, 2497 (1903). [2]) J. pr. **103**, 108 (1921).
[3]) A. **381**, 2 (1911).

In dem Kjeldahlkolben II, der etwa $^1/_2$ Liter Fassungsraum hat, befindet sich geschmolzenes Phtalsäureanhydrid. Er hat ebenso wie Kolben I ein schief gestelltes Ableitungsrohr, das in den mit Schwefelsäure beschickten Absorptionsapparat III übergeht, in welchem das überschüssige, abgehende Schwefeltrioxyd aufgefangen wird. Im Laufe der Sulfierungsreaktion entsteht hier ein hochprocentiges Oleum, das wieder in Kolben I gefüllt werden kann, um zur Entwicklung von Schwefelsäureanhydrid zu dienen. Der Absorptionsapparat ist so dimensioniert, daß sein Inhalt bei einem eventuell vorkommenden Zurücksteigen von der angeschmolzenen Kugel aufgenommen werden kann. Kolben I ist mit einem kleinen U-Rohr versehen, in dem sich etwas Quecksilber befindet, so daß sich unvorgesehene Druckschwankungen ausgleichen können.

4-Sulfophtalsäureanhydrid.

50 g vorher im trockenen Luftstrom destilliertes Phtalsäureanhydrid wird im Kolben II geschmolzen, auf einer Temperatur von 190—210° gehalten und gleichzeitig wird Schwefeltrioxyd eingeleitet. Zuerst sublimiert ein großer Teil des Phtalsäureanhydrids an die Kolbenwände, aber nach etwa 23 Stunden ist kein Sublimat mehr sichtbar. Eine in Wasser gegebene und mit Äther ausgeschüttelte Probe ergibt noch etwa 1 Proc. nicht sulfiertes Ausgangsmaterial. Nach 66 Stunden ist die Sulfierung praktisch vollendet. Der Kolbeninhalt ist bei der Reaktionstemperatur ein dünnflüssiger hellbrauner Syrup, der noch eine gewisse Menge Schwefeltrioxyd gelöst enthält. Es wird durch einen sorgfältig getrockneten Luftstrom, den man bei etwa 200° durch die Apparatur bläst, fast völlig entfernt. Das Reaktionsprodukt besteht aus dem Anhydrid der 4-Sulfophtalsäure und enthält nur etwa 3 Proc. Schwefelsäure als Verunreinigung. Es wird am besten als solches unter Luftabschluß verwahrt. In der Kälte erstarrt es zu einem festen Harz, das aber durch Erwärmen bald wieder dünnflüssig wird. Die Ausbeute ist theoretisch. Man erhält aus 50 g Phtalsäureanhydrid im ganzen 80 g Sulfierungsprodukt, das noch 3 Proc., das sind 2,5 g Schwefelsäure enthält. Theoretisch sollten 77 g Sulfophtalsäureanhydrid erhalten werden.

Zur Herstellung der zweifach sauren Alkalisalze, die uns am meisten interessierten, wird die rohe Sulfierungsmischung direkt mit soviel zweifachnormaler Lauge versetzt, als zur Absättigung der Sulfogruppe nötig

ist. Unter starker Erwärmung löst sich alles zu einer hellbraunen Flüssigkeit, die noch warm krystallinisch erstarrt. Nach Abkühlung wird das Ganze scharf abgesaugt und mit Alkohol zweimal gedeckt. Man hat nun ein rohes Salz, das nur mehr eine schwache Schwefelsäurereaktion zeigt. Auf diese Weise lassen sich etwa 70 Proc. des gewünschten Salzes isolieren. Durch Umkrystallisieren aus Wasser ist das Salz leicht in schönen Nadeln zu erhalten.

Erhitzt man die zweifachsauren Alkalisalze bei 220—230° durch 5—6 Stunden im Vakuum, so geben sie Wasser ab und man erhält die Salze des 4-Sulfophthalsäureanhydrids.

5,4165 g Kaliumsalz, das durch Trocknen im Vakuum vom Krystallwasser befreit war, gaben bei 220—230° im Vakuum 5—10 Stunden erhitzt einen Verlust von 0,3645 g.

$C_8H_3O_6SK$ Ber. H_2O 6,33 Gef. H_2O 6,7.

Im übrigen sind diese Salze schon von Reé, l. c., beschrieben worden.

4-Chlorphtalsäure aus 4-Sulfophtalsäureanhydrid.

20 g des durch Sulfierung von Phtalsäureanhydrid mit Schwefeltrioxyd erhaltenen Reaktionsgemisches werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 80 ccm konz. Salzsäure versetzt und in einem geräumigen Kolben unter gutem Rühren gekocht. Gleichzeitig wird durch ein bis auf den Boden des Kolbens reichendes Rohr eine Lösung von 20 g Natriumchlorat in 150 ccm Wasser zutropfen gelassen. Die Geschwindigkeit des Zutropfens wird so reguliert, daß in dem Rückflußkühler kein Chlor zu sehen ist. Nach 12 Stunden wird die schwach getrübte Lösung zur Trockne gebracht und im Vakuum bei 100° rasch von der Salzsäure befreit. Der Rückstand wird dann im Soxhlet mit Äther extrahiert. Der Extraktionsrückstand enthält noch ziemlich viel Ausgangsmaterial, weil unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Austausch der Sulfogruppe gegen Chlor nicht vollständig verläuft. Aus dem Äther erhält man ein aromatisch riechendes Öl, welches unter teilweiser Verkohlung destilliert werden kann. Die Hauptmenge geht als stechend riechendes Öl bei 284° über, erstarrt in der Vorlage und zeigt dann einen Siedepunkt von 294°. Das Destillat wird in Wasser gelöst und hierauf zur Trockne gedampft, um die *4-Chlorphtalsäure* zu gewinnen.

0,0818 g verbrauchen zur Neutralisation 3,96 ccm $^n/_5$-KOH, woraus sich ein Molekulargewicht von 206 berechnet, während die Theorie 200 verlangt.

3,5-Disulfo-phtalsäureanhydrid.

Zu 100 g frisch im trocknen Luftstrom destilliertem Phtalsäureanhydrid werden 7 g krystallinisches Mercurosulfat in den Sulfierkolben gebracht und bei 190—200° ein Strom von Schwefeltrioxyd durchgeleitet. Schon nach 8 Stunden ist in einer Probe des Reaktionsgemisches kein unverändertes Phtalsäureanhydrid nachzuweisen. Es wird nun, wie

immer durch einen trocknen Luftstrom das überschüssige Schwefeltrioxyd vertrieben. Nach dem Erkalten ist die Reaktionsmischung ein hellbraunes Harz, das viel härter und spröder ist, als das bei der Monosulfierung erhaltene. Es krystallisiert auch nach monatelangem Stehen nicht. Das heiße Harz läßt sich leicht von dem als Kuchen am Kolbenboden festsitzenden Mercurosulfat abgießen und wird unter Luftabschluß aufbewahrt.

Auch bei dieser Sulfierung enthält das Endprodukt nur etwa 3 Proc. Schwefelsäure und die Reaktion ist praktisch vollständig. So werden aus 50 g Phtalsäureanhydrid 95,6 g Disulfophtalsäureanhydrid gewonnen, wobei die verunreinigende Schwefelsäure schon abgerechnet ist. Es sind das 93 Proc. d. Th.

0,7606 g des Sulfierungsprodukts verbrauchten 49,2 ccm $^n/_5$-KOH. Die Substanz enthielt nach einer gesonderten Bestimmung 3,064 Proc. Schwefelsäure, entsprechend 0,475 ccm $^n/_5$-KOH. Für die entstandene Sulfophtalsäure bleiben also in der obigen Einwage 48,73 ccm $^n/_5$-KOH, so daß sich für die entstandene Sulfosäure ein Molekulargewicht von 313,6 berechnet, was dem theoretischen Wert von 308 genügend nahekommt.

Salze. 10 g des Sulfierungsgemisches werden mit der zur Absättigung der beiden Sulfogruppen nötigen Menge von 23,5 ccm 2 n-KOH versetzt. Unter starker Erwärmung tritt für kurze Zeit völlige Lösung ein, beim Abkühlen wird aber alles krystallinisch. Man saugt nach völligem Abkühlen scharf ab, deckt zweimal mit Alkohol und erhält so 5,5 g, d. i. 50 Proc. d. Th., an dem *sauren Dikaliumsalz der 3,5-Disulfophtalsäure*, das mit Bariumchlorid nur mehr eine schwache Trübung gibt. Durch Einengen des Filtrats lassen sich leicht noch weitere 30 Proc. d. Th. an fast reinem Salz gewinnen. Das Salz kann durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus Wasser noch völlig gereinigt werden.

Das erhaltene Dikaliumsalz enthält 2 Mol Krystallwasser.

2,4036 g des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet 0,1796 g Wasser, d. i. 7,5 Proc. Für 2 Mol Krystallwasser würden sich 8,2 Proc. Gewichtsverlust errechnen. Erhitzt man das Salz durch 5—6 Stunden auf 220—230°, so verliert es weiter Wasser und geht in das Dikaliumsalz des 3,5-Disulfophtalsäureanhydrids über. 1,0016 g des krystallwasserhaltigen Salzes ergaben eine Auswage von 0,8712 g Anhydridsalz. Der Wasserverlust beträgt also 13 Proc., berechnet sind 12,3 Proc. Durch Lösen des erhaltenen anhydrischen Salzes in Wasser und Titration wurde das Molekulargewicht bestimmt. Die erwähnten 0,8712 g Dikaliumsalz des Disulfophtalsäureanhydrids verbrauchten 22,6 ccm $^n/_5$-KON, was einem Molekulargewicht von 385,4 statt des theoretisch erforderlichen von 384 entspricht.

0,3979 g krystallwasserhaltiges Salz gaben 0,1681 g Kaliumsulfat.

$C_8H_2O_9S_2K_2.2HO$ Ber. K 17,81 Gef. K 17,83.

Zweifellos liegt also in dem Sulfierungsprodukt eine Disulfophtalsäure vor.

Über die Stellung der beiden Sulfogruppen erhält man bei Anwendung der Ullmannschen Chlorierungsmethode keine Auskunft. Dagegen hat die von Meyer[1]) angegebene elegante Methode des Ersatzes von Sulfogruppen durch Chlor mit Hilfe von Thionylchlorid zu eindeutigen Ergebnissen geführt.

Je 2 g des durch Sulfierung von Phtalsäureanhydrid mit Schwefeltrioxyd bei Gegenwart von Quecksilbersalz erhaltenen rohen Reaktionsprodukts wurden mit 2 ccm Thionylchlorid im Bombenrohr 10 Stunden lang auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigten die Röhren starken Druck, und enthielten eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, in der sich meist noch einzelne Nadeln abgeschieden hatten. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, wobei sich nach der Zersetzung des überschüssigen Thionylchlorids zuerst ein Öl abschied, das sich nach einigem Kochen plötzlich löste. Beim Abkühlen schied sich dann das ursprüngliche Reaktionsprodukt nicht wieder aus. Wahrscheinlich ist dieses das Chlorid oder Anhydrid der entstandenen Dichlorphtalsäure, das sich durch Kochen mit Wasser in die in Wasser leicht lösliche Dichlorphtalsäure umwandelt, die nun nicht mehr ausfällt. Beim starken Verdünnen mit Wasser tritt öfter Trübung ein, die durch Spuren einer mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanz verursacht wird. Es handelt sich wahrscheinlich um geringe Mengen nebenbei entstandener Trichlorbenzoesäure. Schüttelt man die Lösung des Chlorierungsprodukts mit Äther aus, so erhält man ein gelbes Öl, das auf Zusatz von wenig Wasser und nach Rühren erstarrt. Es wurde im Vakuum von 26 mm destilliert; dabei ging der weitaus größte Teil zwischen 180° und 195° über. Das Destillat war farblos, erstarrte rasch und schmolz unscharf bei 60—71°.

0,2076 g des rohen Destillats brauchten zur Titration 9,89 ccm $^n/_5$-KOH; daraus berechnet sich das Molekulargewicht zu 210, was dem Wert für Dichlorphtalsäureanhydrid 216 recht nahekommt. Beim Kochen mit Wasser löst sich die Substanz auf und kommt dann beim Abkühlen nicht wieder zum Vorschein. Das saure Ammonsalz der in dieser Lösung enthaltenen Säure zeigte die von Crossley und Le Sueur[2]) als charakteristisch für das saure Ammonsalz der 3,5-Dichlorphtalsäure angegebene Schwerlöslichkeit. Wie es die gleichen Autoren für diese Säure verlangen, läßt sich auch unsere Dichlorphtalsäure aus ihrer wäßrigen Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas leicht in schönen Krystallen abscheiden. Man erhält manchmal dünne lange, sechsseitige Täfelchen, manchmal aber feine Nadeln; vielleicht handelt es sich um Dimorphie. Nach wiederholtem Umkrystallisieren, wobei nur geringe Verluste eintreten, zeigt die Substanz den Schmelzpunkt von 164°, wie er für die 3,5-Dichlorphtalsäure angegeben ist. Er ist übrigens sehr von der Raschheit des Erhitzens abhängig, wahrscheinlich, weil sich

[1]) M. **36**, 719 (1915). [2]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1533 (1902).

leicht das Anhydrid bildet, das schon bei 89° schmilzt und deshalb den Schmelzpunkt der Säure erniedrigt.

Bei der Titration verbrauchten 0,1224 g der schmelzpunktreinen Säure 5,1 ccm $^n/_5$-KOH; ber. Mol.-Gew. 235, gef. 240.

Neben dieser Dichlorphtalsäure scheinen keine nennenswerten Mengen anderer Dichlorphtalsäuren im Chlorierungsprodukt enthalten zu sein.

Aus 10 g Disulfophtalsäureanhydrid wurden 6,1 g Dichlorphtalsäure gewonnen, von denen 70 Proc. bei der Destillation im Vakuum von 180—195° übergingen.

Die meisten Salze der 3,5-Disulfophtalsäure sind recht leicht löslich. Schwerer vor allem als die entsprechenden Salze der 4-Sulfophtalsäure lösen sich in Wasser die Salze der 3,5-Disulfophtalsäure mit Blei, mit Quecksilber in der einwertigen Form, Wismut, Antimon und Barium.

α-Phenyläthyl-guanidin und α-Phenyläthyl-biguanid;

von *Fridolv Bobeck*.

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Universität Lund.]

(Eingelaufen am 4. April 1931.)

Das Ziel vorliegender Arbeit war eine starke, leicht zugängliche, optisch aktive, organische Base herzustellen. Da im hiesigen Institut schon eine Reihe organischer Basen, die α-Phenyläthyl enthalten, hergestellt worden ist[1]), war es naheliegend, diese Gruppe als die optisch aktive Komponente zu benutzen. Als Muttersubstanz war *Guanidin*, das beinahe die gleiche Stärke wie die Alkalihydroxyde hat, die nächstliegende.

Emil Erlenmeyer[2]) hat eine Methode zur Darstellung

---

[1]) J. M. Lovén, Herstellung und Aufteilung von α-Phenyläthylamin. B. **29**, 1132 (1896). Weiter: B. **47**, 1534 (1914); **49**, 1341 (1916); **36**, 582 (1903) u. a. m. Historisches siehe Knut Parck, „Stereoisomera N-substituerade α-fenetylaminer". Dissert. Lund 1921.

[2]) A. **146**, 259 (1870).

von alkyl- und aryl-ω-monosubstituierten Guanidinen angegeben:

$$CN.NH_2 + R.NH_2.HCl = NH_2.C(.NH).NH.R.HCl,$$

und diese hat sich als die geeignetste auch zur Herstellung von *α-Phenyläthyl-guanidin* erwiesen. Erlenmeyer führte die Synthese im Bombenrohr bei 100° und mit Alkohol als Lösungsmittel aus; aber es zeigte sich während der Untersuchung, daß man die lästige Arbeit im Bombenrohr vermeiden kann, wenn kein Lösungsmittel verwendet wird.

α-Phenyläthyl-guanidin krystallisiert in dünnen, weißen Schuppen und ist sehr hygroskopisch. Folgende Salze wurden hergestellt: *Chlorid*, *Sulfat*, *Carbonat*, *Bicarbonat*, *Oxalat*, *Acetat* und *Pikrat* und außerdem Salze mit verschiedenen optisch aktiven Säuren sowie das Chromioxalat. Dagegen gelang es nicht, saure Salze von zweibasischen Säuren herzustellen, was eine Aufteilung der Base mittels z. B. Weinsäure und Äpfelsäure unmöglich macht.

Man erhält leicht die optischen Antipoden der Base, wenn man von dem optisch aktiven Phenyläthylamin ausgeht oder durch Zerlegung der racemischen Base mittels optisch aktiver Mandelsäure.

Infolge der Leichtigkeit, womit *Biguanid* saure Salze bildet, schien es rätlich α-Phenyläthyl-biguanid herzustellen, um zu sehen, ob dieses mittels Weinsäure und Äpfelsäure spaltbar war. Da dies aber nicht der Fall war, habe ich nur die optisch inaktive Form von dieser Verbindung hergestellt.

ω-monoalkylsubstituierte Biguanide erhält man leicht nach Smolka und Friedreich[1]) beim Zusammenschmelzen von Dicyandiamid und Alkylammoniumchlorid

$$NH_2.C(NH)NH.CN + RNH_2.HCl = NH_2.C(NH)NH.C(NH)NHR.HCl$$

und diese Methode wurde bei der Herstellung von α-Phenyläthyl-biguanid benutzt.

Beim Arbeiten in wäßriger Lösung bei 100° nach einer Methode von Cohn[2]) waren die Ergebnisse schlecht.

Es zeigte sich, daß Phenyläthylamin und Dicyandiamid

[1]) M. 9, 228 (1889). [2]) J. pr. 84, 394 (1911).

schon bei Zimmertemperatur mit merkbarer Geschwindigkeit miteinander reagieren, wenn man nach Emrich[1]) arbeitet.

Von Phenyläthylbiguanid wurde das saure Sulfat und das Sulfat der Kupfer- und der Nickelkomplexverbindung hergestellt.

Beschreibung der Versuche.

α-Phenyläthylguanidiniumchlorid.

7,9 g ($^1/_{20}$ Mol) dl-Phenyläthylammoniumchlorid und 3,15 g ($^1/_{20}$ Mol + 50 Proc. Überschuß) Cyanamid werden in einem kleinen Kolben mit Luftkühlrohr innig gemischt, wobei sie zu einer Flüssigkeit zerfließen. Das Reaktionsgefäß wird 4 Stunden bei 120° gehalten. Bei Abkühlung erhält man einen gelben, durchsichtigen Kuchen, der in 20 ccm Wasser gelöst wird. Von dieser Lösung wird das Phenyläthylguanidin als Bicarbonat mit $^1/_{20}$ Mol Kaliumbicarbonat in beinahe gesättigter Wasserlösung gefällt. Die Ausbeute war beinahe theoretisch.

Die Reaktion wurde auch bei 100° ausgeführt, wobei die Gefahr der Racemisierung von optisch aktivem Material geringer ist.

Die Heizungszeit war in folgenden Fällen 9 Stunden und bei einem

Cyanamidüberschuß von	0	50	100 Proc.
betrug die Ausbeute	47	69	72 Proc. der theoretischen.

Die Einwirkung der Heizungszeit geht aus folgenden Versuchen, in welchen diese variiert wurde, hervor. Der Cyanamidüberschuß war 50 Proc. und die Temperatur 100°.

Zeit in Stunden	15	18	20	24
Ausbeute in Proc.	67	72	78	79

Wenn man bei 100° arbeitet, tritt bei Anwendung von optisch aktivem Phenyläthylammoniumchlorid keine Racemisierung ein, und da Phenyläthylamin leicht spaltbar ist, erhält man leicht die optisch aktiven Formen von Phenyläthylguanidin in dieser Weise.

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. Wien, 1883, 2, 915.

α-Phenyläthylguanidin.

6 g (0,03 Mol) l-Phenyläthylguanidiniumchlorid wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 5 ccm 30-proc. Natronlauge versetzt. Das abgetrennte Öl wurde im Vakuumexsiccator über festem Kali getrocknet. Die Base krystallisiert in dünnen, weißen Schuppen.

0,1783 g Subst. verbr. 9,65 ccm 0,1 n-Säure.

$C_9H_{13}N_3 + H_2O$ Äquiv.-Gew. Ber. 181,2 Gef. 184,8.

0,1303 g Subst. in abs. Alkohol zu 3,70 ccm gelöst, 1 dm Rohr: $\alpha_D = -1{,}03^0$, $[\alpha]_D = -29{,}3^0$, $[M]_D = -31{,}7^0$.

Salze.

Chlorid. l-Salz. Schmelzp. 177—178°. 1 n-Wasserlösung von l-Chlorid in 1 dm-Rohr: $\alpha_D = -6{,}03^0$, $[\alpha]_D = -27{,}8^0$, $[M]_D = -60{,}3^0$.

0,0624 g Subst. verbr. 2,90 ccm 0,0992 n-$AgNO_3$.

$C_9H_{13}N_3.HCl$ Ber. Cl 16,29 Gef. Cl 16,35

Sulfat. dl-Salz. Schmelzp. 242°.

0,1445 g Subst.: 0,2727 g CO_2, 0,0874 g H_2O. — 0,0765 g Subst.: 11,23 ccm 0,0947 n-Säure nach Kjeldahl. — 0,6366 g Subst.: 0,3501 g $BaSO_4$.

$(C_9H_{13}N_3)_2 . H_2SO_4$	Ber.	C 50,91	H 6,65	N 19,81	SO_4 22,63
	Gef.	„ 51,39	„ 6,76	„ 19,48	„ 22,63.

Nitrat. dl-Salz, Schmelzp. 123—124°.

0,1414 g Subst.: 0,2325 g Nitronnitrat.

$C_9H_{13}N_3.HNO_3$ Ber. HNO_3 27,86 Gef. HNO_3 27,62.

Carbonat. dl-Salz in zugesch. Rohr. Schmelzp. 184°.

0,1785 g Subst. verbr. 9,45 ccm 0,0972 n-Säure (Methylorange).

$(C_9H_{13}N_3)_2.H_2CO_3$ Äquiv.-Gew. Ber. 194,3 Gef. 194,3.

Bicarbonat. dl-Salz in zugesch. Rohr. Schmelzp. 182°.

0,0812 g Subst.: 10,60 ccm 0,1005 n-Säure nach Kjeldahl. — 0,2279 g Subst.: 10,55 ccm 0,0957 n-Säure (Methylorange).

$C_9H_{13}N_3.H_2CO_3$	Ber.	N 18,65	Äquiv.-Gew.	225,3
	Gef.	„ 18,38	„	225,6.

Oxalat. dl-Salz Schmelzp. 240°, d-Salz Schmelzp. 250°, l-Salz Schmelzp. 250°.

0,1304 g Subst.: 0,2786 g CO_2, 0,0811 g H_2O. — 0,0930 g Subst.: 13,30 ccm 0,1005 n-Säure nach Kjeldahl. — 0,3140 g Subst.: gefällt als CaC_2O_4: 14,92 ccm 0,1017 n-$KMnO_4$.

$(C_9H_{13}N_3)_2 . H_2C_2O_4$

Ber.	C 57,66	H 6,78	N 20,19	Äquiv.-Gew.	416,4
Gef.	„ 58,25	„ 6,96	„ 20,19	„	413,8.

Acetat. l-Salz Schmelzp. 160—170°.

0,0965 g Subst.: 12,49 ccm 0,1005 n-Säure nach Kjeldahl.

$C_9H_{13}N_3 . HOCOCH_3 + H_2O$ Ber. N 18,24 Gef. N 18,22.

Pikrat. dl-Salz Schmelzp. 175,5°, d-Salz Schmelzp. 150°, l-Salz Schmelzp. 150°. $^1/_2$ d- + $^1/_2$ l-Salz Schmelzp. 175,5°.

l-Phenyläthylguanidinium-chromioxalat.

0,63 g Oxalsäure und 2,08 g l-Phenyläthylguanidiniumoxalat wurden in 30 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad mit einem Überschuß von Chromihydroxyd erhitzt, filtriert und auf 10 ccm eingedampft. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in violetten Nadeln. Während 2 Stunden bis 105° erhitzt behält das Salz sein Gewicht.

0,1548 g Subst.: 16,68 ccm 0,1030 n-Säure nach Kjeldahl.

$[Cr(C_2O_4)_3](C_9H_{13}N_3)_3 . 10\,H_2O$ Ber. N 15,65 Gef. N 15,55.

Spaltung von dl-Phenyläthylguanidin in aktive Formen.

1,56 g d-Mandelsäure und 2,25 g Phenyläthylguanidinium-bicarbonat wurden in 150 ccm Wasser unter Erwärmung gelöst und die Lösung warm filtriert. Beim Erkalten fiel 1,4 g Salz heraus, das in 125 ccm heißem Wasser gelöst wurde. Aus dieser Lösung krystallisierte 1,1 g Salz, das in 100 ccm Wasser gelöst wurde. Die Lösung, die übergesättigt war, enthielt in 10 ccm 0,0644 g Salz und gab in 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = +\ 0{,}53°$, $[M]_D = +\ 118°$. Das molekulare Drehungsvermögen des Mandelsäureions ist bei dieser Konzentration nach Rimbach [1]) $-\ 177{,}77°$ und $[M]_{l\text{-Phenyläthylguanidin}} = 118° - 178° = -\ 60°$.

Aus der Lösung wurde ein *Pikrat* vom Schmelzp. 150° gefällt.

Ein Teil der ursprünglichen Mutterlauge wurde mit einem Überschuß von l-mandelsaurem Natron versetzt. Das auskrystallisierte Salz wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert und nachher in Wasser gelöst. Die gesättigte Lösung enthält in 10 ccm 0,0342 g Salz und gibt in 2,2 dm-Rohr $\alpha_D = -\ 0{,}28°$, $[M]_D = -\ 117°$, was $[M]_{d\text{-Ion}} = -\ 60°$ gibt.

Mandelsäure wird leicht mit optisch aktivem Phenyläthylguanidin gespalten. Schon zwei Umkrystallisationen aus Wasser führen zu vollständiger Spaltung.

---

[1]) Ph. Ch. **28**, 254 (1899).

α-Phenyläthylbiguanidiumchlorid.

A) 1,6 g (0,01 Mol) Phenyläthylammoniumchlorid, innig mit 0,8 g (0,01 Mol) Dicyandiamid gemischt, wurde in einem Reagenzgläschen im Metallbad erhitzt. Die Mischung schmolz bei 120—140° und wurde bis zu der unten erwähnten Temperatur erhitzt und dann unmittelbar in 50 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wurde mit 0,25-mol. ammoniakalischer Kupfersulfatlösung titriert, wobei das aus ziegelroten, sehr schwerlöslichen Krystallnadeln bestehende Kupferkomplexsulfat ausfiel.

Beim Erhitzen auf	150°	160°	170°	180°	190°
war die Ausbeute	17	21	36,5	51,5	59 Proc.

Höhere Temperaturen geben keine bessere Ausbeute.

B) 1 g Dicyandiamid und 1,5 g kryst. Kupfersulfat wurden in möglichst wenig Phenyläthylamin gelöst und bei Zimmertemperatur gehalten. Nach einigen Monaten war eine kleine Menge der typischen Phenyläthylbiguanidium-kupfersulfat-Krystalle gebildet.

α-Phenyläthylbiguanidiumbisulfat. Das Kupferkomplexsulfat wurde in warmer verdünnter Schwefelsäure gelöst und das saure Sulfat aus Wasser umkrystallisiert. dl-Salz Schmelzp. 220°.

0,1627 g Subst.: 0,2369 g CO_2, 0,0878 g H_2O. — 0,1188 g Subst.: 19,20 ccm 0,1005 n-Säure nach Kjeldahl. — 0,1380 g Subst. verbr. 4,51 ccm 0,1005-n-Lauge

$C_{10}H_{15}N_5.H_2SO_4$

Ber.	C 39,58	H 5,65	N 23,10	Äquiv.-Gew.	303,3
Gef.	„ 39,72	„ 6,04	„ 22,76	„	304,0.

α-Phenyläthylbiguanidiumkupfersulfat. 0,6144 g Subst.: 0,0665 g Cu — 0,0849 g Subst.: 14,26 ccm 0,1005 n-Säure nach Kjeldahl. — 0,6181 g Subst. verloren in 4 Stunden bei 125° 0,0133 g.

$(C_{10}H_{14}N_5)_2Cu.H_2SO_4 + H_2O$ Ber. Cu 10,81 N 23,82 H_2O 3,06
Gef. „ 10,82 „ 23,65 „ 2,15.

α-Phenyläthylbiguanidiumnickelsulfat. 0,0895 g Subst.: 14,80 ccm 0,1005 n-Säure nach Kjeldahl. — 0,3156 g Subst. verloren in 4 Stunden bei 125° 0,0226 g.

$(C_{10}H_{14}N_5)_2Ni.H_2SO_4 + 3H_2O$ Ber. N 23,31 H_2O 6,37
Gef. „ 23,28 „ 7,16.

Leitfähigkeit des Phenyläthylguanidiniumnitrats.

Das Leitfähigkeitsgefäß ist gegen $^1/_{50}$ n-KCl = 0,002768 geeicht. Der ganze Betrag der Leitfähigkeit des Wassers ($\varkappa = 2{,}1 \cdot 10^{-6}$) wurde abgezogen. $t = 25^0$.

v	μ_2
16	80,1
32	85,2
64	89,1
128	92,4
256	95,0
512	97,1
1024	98,4

Wird hieraus μ_∞ nach $\mu_\infty = \mu_c + k\sqrt[3]{c}$ graphisch berechnet, erhält man 105,0, wovon nach Ostwald-Luther 3,5 abzuziehen ist.

$\mu_\infty = 101{,}5$ $\qquad$ $\mu_{\infty\,\overline{NO_3}} = 71{,}0$.

Hieraus erhält man die Wanderungsgeschwindigkeit des Phenyläthylguanidiniumions = 30,5.

(Abgeschlossen am 23. Juni 1931.)